COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

PUBLIÉS

CONFORMÉMENT A UNE DÉCISION DE L'ACADÉMIE

EN DATE DU 13 JUILLET 1835

PAR MM. LES SECRÉTAIRES PERPÉTUELS

AVEC LE CONCOURS

DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

TOME DEUX CENT SOIXANTE-DIX-NEUVIÈME

Série C : SCIENCES CHIMIQUES

PREMIÈRE PARTIE : JUILLET-AOÛT 1974

PARIS

GAUTHIER-VILLARS ÉDITEUR

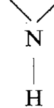
1974

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Le système binaire eau-éthylène imine (cyclo-diméthylène-amine).* Note (*) de M. **Jean-Claude Rosso** et Mme **Luce Carbonnel**, présentée par M. Georges Champetier.

Le système eau-éthylène imine étudié pour la première fois révèle l'existence de quatre hydrates comportant respectivement 3,5; 2; 1,5; et 0,25 molécules d'eau par molécule d'imine. L'hémiheptahydrate fond à 2,5°C, les autres se décomposent péritectiquement à −15; −55 et −72°C. Le sesquihydrate est dimorphe; l'eutexie glace se situe à −10°C. L'imine anhydre fond à −76°C et participe à une eutexie située à −82°C.

Poursuivant l'étude des systèmes binaires, eau-hétérocycles susceptibles de révéler l'existence d'hydrates clathrates nouveaux, nous mettons en œuvre, après les éthers cycliques (1), des hétérocycles azotés dont les diamètres de Van der Waals doivent être compris entre 5 et 7 Å (2); certains nous ont permis de signaler des clathrates nouveaux : la pyrrolidine P (3), la pyrroline P′ (4), l'isoxazole Is (5), la propylène-imine PI (6) sont du nombre; d'autres, tels que le thiazole (7), la pipérazine (8), le pyrrole, ne s'y sont pas prêtés. Le comportement de l'éthylène imine CH_2—CH_2 (EI) dont le diamètre est de 5 Å,



devait être examiné bien que le degré d'occupation maximal de la structure de type I ait déjà été atteint avec la pyrrolidine (diamètre 5,3 Å) dans la combinaison $P.5{,}75\ H_2O$ ou $P.46\ H_2O$.

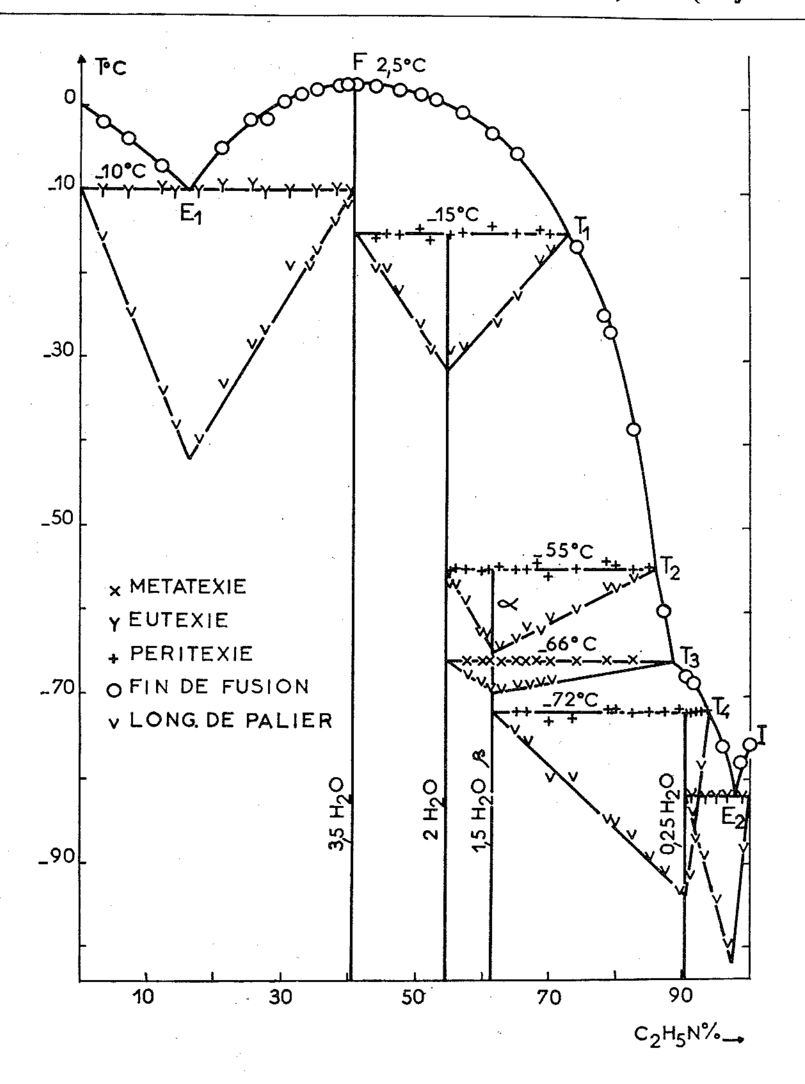
Aucun clathrate ne s'est manifesté mais quatre hydrates nouveaux ont été relevés au cours de l'établissement du diagramme de phases eau-éthylène imine, dont la description fait l'objet de la présente Note.

Le produit employé (« K and K » 99 %) est miscible à l'eau en toutes proportions, il cristallise difficilement; son point de fusion n'est pas porté sur les tables de constantes, nous l'avons trouvé égal à — 76°C. La méthode d'investigation utilisée est l'analyse thermique directe-différentielle pratiquée à l'échauffement (9) sur des mélanges refroidis par trempe dans l'azote liquide, puis soumis à un recuit à — 90°C d'une durée variable pouvant atteindre 3 jours pour les concentrations conduisant aux verres les plus rebelles.

Le diagramme de phases est reproduit sur la figure, les compositions pondérales étant portées en abscisses, les températures en degrés Celcius en ordonnées.

L'identification des quatre hydrates qu'on y remarque est obtenue par l'étude calorimétrique des paliers d'invariance qui apparaissent sur les courbes fournies par analyse thermique des nombreux mélanges dont les points figuratifs sont repérés sur la figure.

L'HÉMIHEPTAHYDRATE à fusion congurente est mis en évidence par l'examen des deux invariants auxquels il participe. L'eutexie glace à — 10°C et la péritexie située à — 15°C. Les constructions triangulaires de Tammann, portées sur le dessin, au-dessous des hori-



zontales d'invariance permettent de fixer la composition des phases qui y participent :

$$\text{à } -10°\text{C} : \quad \text{Liq}\,E_1\,(16\,\%) \underset{\longleftarrow}{\xrightarrow{\text{refroidissement}}} \text{Glace} + \text{Hydrate}_1\ (40{,}55\,\%),$$

$$\text{à } -15°\text{C} : \quad \text{Hydrate}_1\ (40{,}55\,\%) + \text{Liq}\,T_1\ (72{,}5\,\%) \underset{\longleftarrow}{\xrightarrow{\text{refroidissement}}} \text{Hydrate}_2\ (54{,}45\,\%),$$

d'où l'on déduit la formule de ce premier hydrate EI.3,5 H_2O.

Le dihydrate. — La composition de l'hydrate$_2$ est confirmée par l'examen des deux autres invariants dans lesquels il est impliqué à — 55 et — 66°C. Le premier est une péritexie au cours de laquelle un troisième hydrate prend naissance, par réaction au refroi-

dissement de l'hydrate$_2$ sur le liquide T_2; la seconde est une métatexie qui traduit la transformation de la variété α de l'hydrate$_3$ en une variété β. Là encore les constructions de Tammann mentionnées sous les horizontales d'invariance permettent d'assigner des formules à ces phases solides,

$$\text{à } -55°\text{C} : \text{Hydrate}_2\ (54{,}45\ \%) + \text{Liq}\ T_2\ (86\ \%) \xrightleftharpoons{\text{refroidissement}} \text{Hydrate}_{3\alpha}\ (61{,}4\ \%),$$

$$\text{à } -66°\text{C} : \text{Hydrate}_2\ (54{,}45\ \%) + \text{Liq}\ T_3\ (88{,}5\ \%) \xrightleftharpoons{\text{refroidissement}} \text{Hydrate}_{3\beta}\ (61{,}4\ \%).$$

54,45 % fixe la formule de l'hydrate$_2$ EI. 2 HO_2;

61,41 % donne pour l'hydrate$_3$ EI. 1,5 H_2O.

LE SESQUIHYDRATE, déjà identifié au cours des deux réactions précédentes, est confirmé par l'examen d'un nouveau palier de température visible à — 72°C sur les enregistrements d'analyse thermique des mélanges de composition comprise entre 61,5 et 93,5 %. L'étude calorimétrique de cette nouvelle péritexie conduit à la construction triangulaire portée sur la figure et permet d'écrire la réaction

$$\text{à } -72°\text{C} : \text{Hydrate}_{3\beta} + \text{Liq}\ T_4\ (94{,}0\ \%) \xrightleftharpoons{\text{refroidissement}} \text{Hydrate}_4\ (90{,}52\ \%).$$

LE QUART D'HYDRATE. — Formé au refroidissement dans la réaction précédente, l'hydrate$_4$ participe avec l'éthylène imine anhydre à un dernier invariant : l'eutexie E_2 à — 82°C. Les compositions des trois phases dont la coexistence est responsable de ce phénomène fortement energétique se déduisent ici encore du graphique de Tammann tracé sur la figure,

$$\text{à } -82°\text{C} : \text{Liq}\ E_2\ (97{,}3\ \%) \xrightleftharpoons{\text{refroidissement}} \text{Hydrate}_4\ (90{,}5\ \%) + \text{EI}_{\text{solide}}.$$

90,5 % d'éthylène imine correspondent à la formule EI.0,25 H_2O.

LE LIQUIDUS est formé de sept tronçons bien renseignés par les accidents de fin de fusion relevés sur les courbes d'analyse thermique. Après la branche de glace OE_1, on remarque la portion E_1FT_1 caractérisée par un maximum à 2,5°C pour une composition de 40,55 % qui correspond à la fusion congruente de l'espèce EI.3,5 H_2O; le long de T_1 T_2, les solutions saturées abandonnent le dihydrate, tandis que les cristaux des deux variétés du sesquihydrate sont en équilibre avec leurs solutions saturées sur T_2 T_3 et T_3 T_4. La phase EI.0,25 H_2O se dépose en T_4 E_2, alors que l'imine anhydre précipite de ses solutions entre I et E_2. Le tableau ci-dessous rassemble les coordonnées des phases en équilibre invariant.

TABLEAU

Nature de l'invariant	T (°C)	Composition C_2H_5N (%) = EI (%)	Réaction au refroidissement
Eutéxie E_1	−10	E_1 = 16,0	Liq E_1 ⇌ Glace + EI.3,5 aq
Péritexie T_1.........	−15	T_1 = 72,5	Liq T_1 + EI.3,5 aq ⇌ EI.2 aq
Péritexie T_2.........	−55	T_2 = 86,0	Liq T_2 + EI.2 aq ⇌ EI.1,5 aq_α
Métatexie T_3.......	−66	T_3 = 88,5	Liq T_3 + EI.2 aq ⇌ EI.1,5 aq_β
Péritexie T_4.........	−72	T_4 = 94,0	Liq T_4 + EI.1,5 aq ⇌ EI.0,25 aq
Eutexie E_2..........	−82	E_2 = 97,3	Liq E_2 ⇌ EI + EI.0,25 aq
Fusion F...........	2,5	F = 40,55	EI.3,5 aq_s ⇌ liq
Fusion I...........	−76		EI_s ⇌ EI.Iiq

En consultant les traités de chimie organique [([10]), ([11])], on constate que de nombreux composés d'addition de l'éthylène imine (picrate, oxalate, ...) y sont mentionnés ainsi que leurs constantes physiques; on peut alors s'étonner que le point de fusion de l'imine elle-même ne soit portée nulle part ([12]) et que les hydrates, en particulier l'hemiheptahydrate à fusion congruente (2,5°C), soient totalement inconnus.

(*) Séance du 20 mai 1974.

([1]) L. CARBONNEL et J. C. ROSSO, *J. Sol. state Chem.*, 8, 1973, p. 304.
([2]) G. A. JEFFREY et R. K. MAC MULLAN, *Progr. Inorg. Chem.*, 1967, p. 43.
([3]) L. CARBONNEL, J. C. ROSSO et C. CARANONI, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 619.
([4]) J. C. ROSSO et L. CARBONNEL, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 1389.
([5]) J. KALOUSTIAN, J. C. ROSSO et L. CARBONNEL, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 249.
([6]) J. C. ROSSO et L. CARBONNEL, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 259.
([7]) J. C. ROSSO, J. KALOUSTIAN et L. CARBONNEL, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 455.
([8]) J. C. ROSSO et L. CARBONNEL, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 307.
([9]) A. P. ROLLET et G. VUILLARD, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 383.
([10]) GRIGNARD, *Traité de chimie organique*, XVIII, 1959, p. 635, Masson et Cie, Paris.
([11]) BEILSTEIN, *Beilsteins handbuch der organischen chemie*, XX, p. 1.
([12]) *Handbook of chemistry and physics*, 54e éd., 1973-1974, CRC Press.

Laboratoire de Chimie physique minérale et macromoléculaire,
C. U. M. Luminy,
70, *route Léon-Lachamp,*
13288 *Marseille-Cedex* 2.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Démarrage d'une pile électrique à charge constante : simulation à l'aide d'un potentiostat.* Note (*) de MM. **Francis Dalard, Jean Yves Machat** et **Jean Claude Sohm**, présentée par M. Georges Champetier.

On propose une méthode permettant de simuler le démarrage d'une pile à charge constante en utilisant l'anode métallique seule et un montage potentiostatique particulier. Cette méthode a été appliquée au zinc et à des alliages aluminium-gallium conservés 45 jours à 60°C dans différents électrolytes.

On a cherché au cours de ces vingt dernières années à utiliser le magnésium [1] et l'aluminium [2] dans les piles électriques. Ces métaux, qui présentent par ailleurs des avantages sur le zinc ont l'inconvénient de se passiver par formation d'une couche d'oxyde lorsque la pile est conservée longtemps, à chaud particulièrement. On constate lors de la première

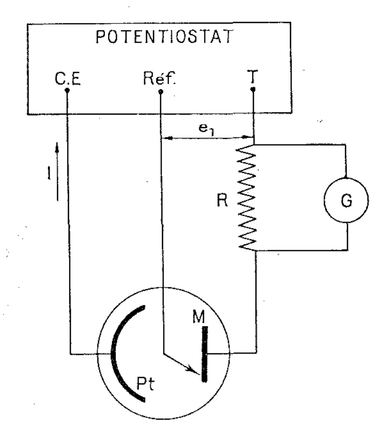


Fig. 1. — Montage à charge constante.
T, travail; Réf., référence; C. E., contre électrode; G, enregistreur rapide; M, métal étudié.

utilisation que la tension aux bornes de la pile ne s'établit pas instantanément : ce phénomène est appelé « retard au démarrage ». Nous l'avons également observé sur le zinc [[3], [4]] lorsqu'on réalise une pile dont l'électrolyte présente un pH intermédiaire entre celui des piles type Leclanché (pH = 5) et celui des piles alcalines.

On étudie généralement le démarrage d'une pile en la déchargeant sur une résistance (fonctionnement à charge constante) et en enregistrant la variation du courant en fonction du temps; opération qui nécessite la construction d'une pile complète. Nous proposons une méthode qui évite cet inconvénient, en simulant le démarrage d'une pile à charge constante, en utilisant l'anode métallique seule et un montage potentiostatique particulier (*fig.* 1).

En régime transitoire, le courant $I(t)$ délivré par la pile vaut

$$e_1(t)-e_2(t) = RI(t),$$

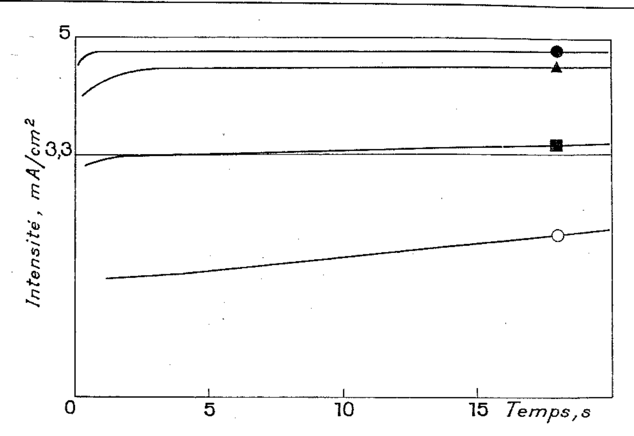


Fig. 2. — Démarrage du zinc en fonction de la concentration en Mg $(ClO_4)_2$ [saturé en Mg $(OH)_2$] après 45 jours de conservation à 60°C.

● 2 M; ▲ 1 M; ■ 0,5 M; ○ 0,1 M.

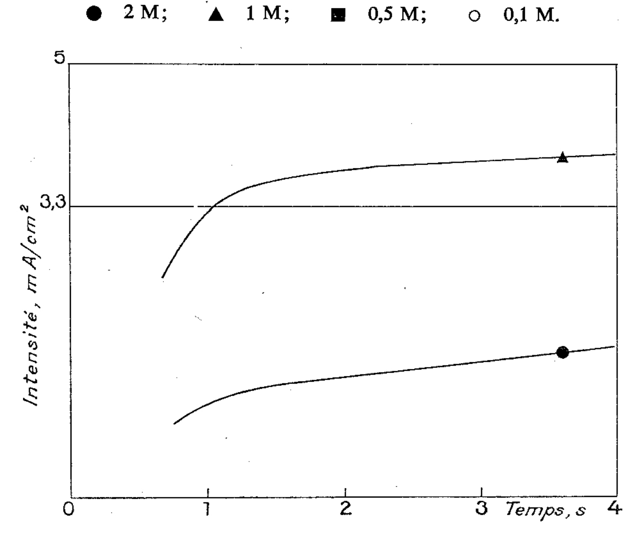


Fig. 3. — Démarrage d'alliages d'aluminium après 45 jours de conservation à 60°C dans Al $(ClO_4)_3$ 1 M, $AlCl_3$ $5/3.10^{-2}$ M, $(NH_4)_2$ CrO_4 2.10^{-2} M.

● Al-Ga 0,3; ▲ Al-Ga 0,5.

avec les notations suivantes :

— $e_1(t)$ représente la tension de l'électrode positive (MnO_2, ou HgO, ou etc.) et $e_2(t)$ celle de l'électrode métallique négative.

— R représente la somme de la résistance interne de la pile et de la charge extérieure.

— I (t) représente l'intensité.

L'expérience montre en général que la tension $e_1(t)$ est pratiquement invariable au début du fonctionnement de la pile, lorsque la densité de courant n'est pas trop élevée (par exemple : 10 s et 5 mA/cm²). Dans ces conditions

$$e_2(t)+\mathrm{RI}(t) = e_1 = \mathrm{Cte}.$$

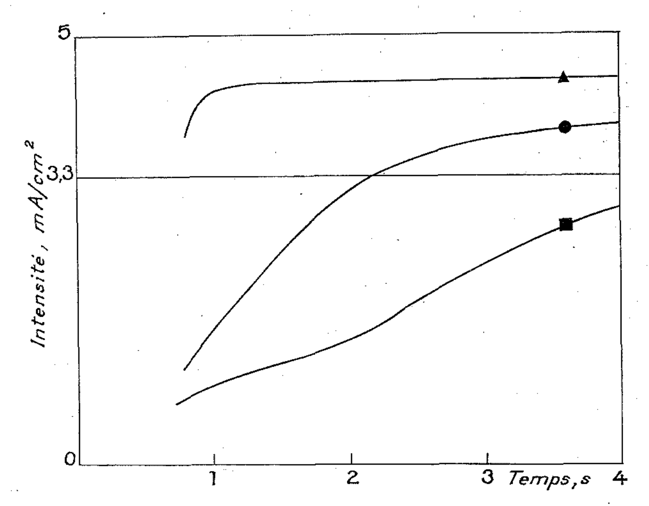


Fig. 4. — Influence de la concentration en $AlCl_3$ sur le démarrage de Al-Ga 0,3 après 45 jours de conservation à 60°C.
Al $(ClO_4)_3$ 1 M, $(NH_4)_2$ CrO_4 10^2 M.

■ $AlCl_3$ $5/3.10^{-2}$ M; ● $AlCl_3$ 3.10^{-1} M; ▲ $AlCl_3$ $2/3.10^{-1}$ M.

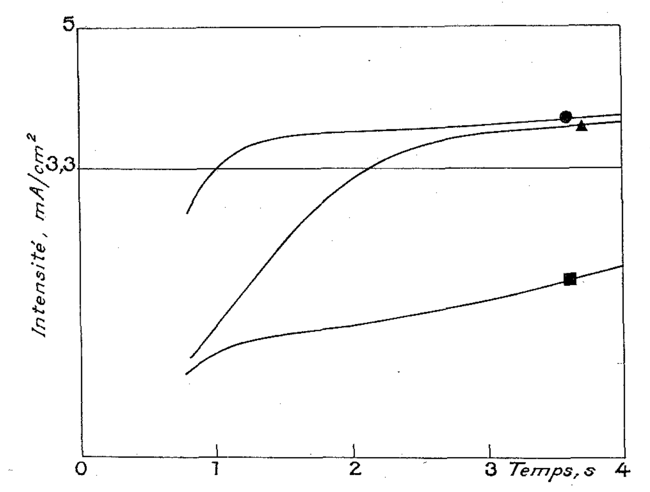


Fig. 5. — Influence de la concentration en $(NH_4)_2$ CrO_4 sur le démarrage de Al-Ga 0,3 après 45 jours de conservation à 60°C.
Al $(ClO_4)_3$ 1 M, $AlCl_3$ 3.10^{-1} M.

● $(NH_4)_2$ CrO_4 5.10^{-3} M; ▲ $(NH_4)_2$ CrO_4 10^{-2} M; ■ $(NH_4)_2$ CrO_4 2.10^{-2} M.

Le montage potentiostatique représenté sur la figure 1 permet de réaliser cette condition. Lorsqu'on ferme le circuit ($t = 0$), le courant est nul et le métal qui constitue l'électrode négative se trouve porté à la tension de l'électrode positive. Il se dépassive alors progressivement, le courant croît, et la tension de l'électrode négative décroît. Au bout d'un temps suffisamment long, un régime stationnaire ($t = \infty$) est atteint. On calcule R, en fonction

de la valeur $I(\infty)$ choisie, par la relation

$$R = \frac{e_1 - e_2(\infty)}{I(\infty)}.$$

Considérons par exemple une pile MnO_2-Zn dont l'électrolyte est une solution de perchlorate de magnésium ([4]) à pH = 8,5. Les tensions e_1 et $e_2(\infty)$ sont obtenues à partir de courbes de polarisation tracées à l'aide d'un montage intensiostatique

$$e_1 - e_2(\infty) = 1{,}32 \text{ V}$$

à 5 mA/cm^2. Pour une électrode de zinc de 1 cm^2, R = 264 Ω. La figure 2 nous montre le démarrage d'une anode en zinc conservée 45 jours à 60°C à l'abri de l'air dans des électrolytes de différentes concentrations. Nous considérerons un démarrage comme satisfaisant si l'intensité atteint les deux tiers de $I(\infty)$ en moins d'1 s : ce délai est généralement considéré comme satisfaisant par les fabricants pour les applications civiles. Nous voyons sur la figure 2 que la concentration en perchlorate de magnésium doit être supérieure à 0,5 mole/l.

Les figures suivantes montrent le démarrage d'anodes en alliage aluminium-gallium conservées 45 jours à 60°C, à l'abri de l'air, dans des électrolytes contenant $Al(ClO_4)_3$: 1 mole/l, et des quantités variables de $AlCl_3$ (dépassivant) et $(NH_4)_2CrO_4$ (inhibiteur de corrosion), en fonction :

- de la teneur en gallium de l'alliage (*fig.* 3);
- de la teneur en ions chlorure (*fig.* 4);
- de la teneur en inhibiteur (*fig.* 5).

Nous voyons sur ces figures que le démarrage d'anodes en aluminium (allié) est plus lent que celui d'anodes en zinc.

Note. — La mise en route du potentiostat provoque à $t = 0$ un pic très bref de courant, de nature capacitive, que nous avons éliminé des courbes $I(t)$ sur les figures 2 à 5.

M. Reboul, de l'Aluminium Français, nous a fourni les alliages d'aluminium-gallium.

(*) Séance du 20 mai 1974.

([1]) G. S. Lozier et R. J. Ryan, *Proceedings 16th Annual Power Sources Conference*, 22-24 mai 1962, p. 134-138.
([2]) J. J. Stokes, *J. Electrochem. Technol.*, 6, 1968, p. 36.
([3]) F. Dalard, *Thèse Docteur-Ingénieur*, Grenoble, 1970.
([4]) J. Y. Machat, *Thèse Docteur-Ingénieur*, Grenoble, 1972.

Laboratoire de Cinétique électrochimique minérale,
E. R. A. 384,
E. N. S. E. E. G.,
Domaine Universitaire,
B. P. n° 44,
38401 *Saint-Martin d'Hères.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Adsorption de vapeur d'eau par la mordénite synthétique échangée par différents cations.* Note (*) de MM. **André Cointot**, **Pierre Cartraud** et **Christian Clavaud**, présentée par M. Georges Champetier.

La capacité d'adsorption de vapeur d'eau à 35°C et 35 Torr de la mordénite synthétique est déterminée en fonction de la nature du cation échangeable (Na^+, Mg^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}) et du taux d'échange.

La mordénite synthétique, de formule $Na_8 (AlO_2)_8 (SiO_2)_{40}$, 24 H_2O (symbole NaZ), est constituée par des empilements réguliers de tétraèdres SiO_4 et AlO_4 possédant chacun deux atomes d'oxygène en commun (1). L'électro-neutralité du cristal est assurée par les ions sodium; ils peuvent être échangés par différents cations, qui, sans changer la structure cristalline, confèrent des propriétés nouvelles à la zéolithe (2).

1. Préparation. — L'échange des cations est réalisé en agitant une masse connue de zéolithe dans une solution aqueuse de chlorure de l'ion à introduire. Ce mélange est ensuite filtré et lavé avec de l'eau décationisée. La quantité d'ions sodium contenus dans le filtrat est mesurée par spectrophotométrie de flamme. Le rapport entre ce nombre et celui des ions sodium initialement présents dans la zéolithe, est appelé taux d'échange.

Tableau I

Cation	Mg^{2+}	Ni^{2+}			Cu^{2+}			Ca^{2+}				Sr^{2+}				Ba^{2+}		
Concentration (solution M/l)	1	0,05	0,5	3	0,05	1	1	0,1	1	1	3	0,05	1	1	3	0,05	0,2	1
Température du milieu (°C)	20	20	70	80	20	20	80	20	20	70	80	20	60	80	80	20	80	80
Durée de l'échange (h)	72	72	24	72	72	72	72	50	50	50	50	72	40	40	72	72	40	50
Taux d'échange (%) (± 1)	8	8	15	20	15	22	45	9	19	31	51	21	37	64	86	33	62	96

Les conditions expérimentales utilisées et les taux d'échange obtenus sont indiqués dans le tableau I.

L'échange est pratiquement total avec les ions Sr^{2+} et Ba^{2+}. Il ne dépasse pas 0,5 avec les autres cations. Il est à noter que les ions sodium contenus dans la zéolithe NaZ sont plus difficilement échangés que ceux des zéolithes NaA (3) et NaY (4). Il faut en effet utiliser des solutions concentrées et agiter pendant plusieurs jours à 80°C, pour obtenir des taux d'échange importants.

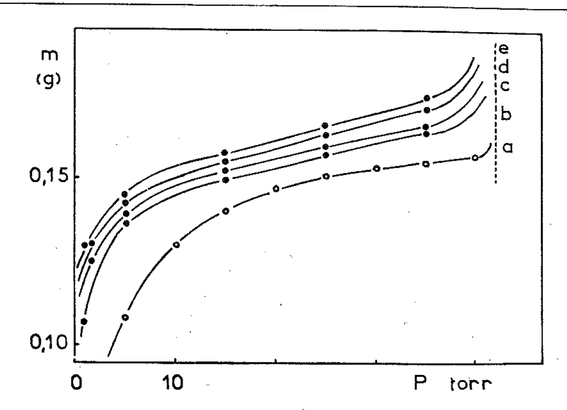


Fig. 1. — Isothermes d'adsorption d'eau à 35°C.
a : NaZ; *b* : CaNaZ (51 %); *c* : CaNaZ (9 %); *d* : CaNaZ (19 %); *e* : CaNaZ (31 %).

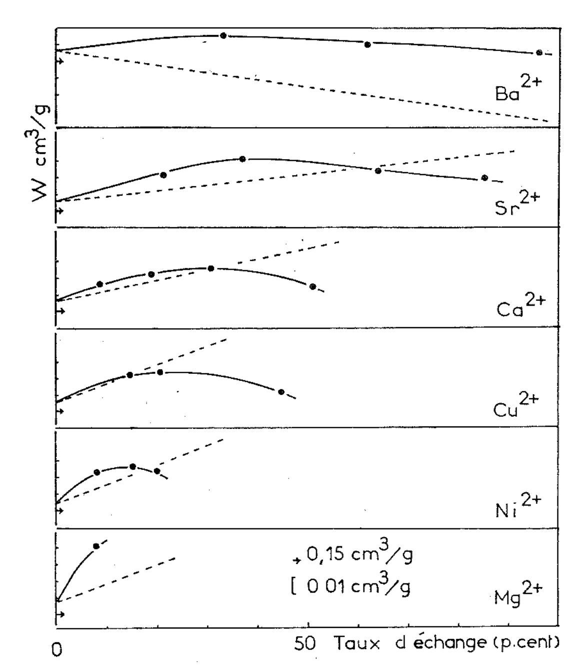


Fig. 2. — Variation de la capacité d'adsorption
en fonction de la nature du cation échangé et du taux d'échange.

Les spectres de diffraction aux rayons X réalisés sur différents échantillons échangés n'ont montré aucune modification du système cristallin. Une étude fine et détaillée pourrait mettre en évidence une variation de la dimension de la maille cristalline, comme l'ont montré plusieurs auteurs, avec d'autres zéolithes [(5), (6)].

2. Adsorption de vapeur d'eau. — Nous avons réalisé, pour les différents échantillons, l'isotherme d'adsorption de vapeur d'eau à 35°C, par thermogravimétrie. Les échantillons,

sont préalablement activés par pompage sous vide dynamique de l'ordre de 10^{-5} Torr, à 380°C, pendant plusieurs heures à masse constante.

A titre d'exemple, les isothermes obtenues pour les échantillons échangés au calcium, sont représentées sur la figure 1. Les masses adsorbées sont indiquées en grammes par gramme de zéolithe anhydre.

Compte tenu de la forme des isothermes se rapprochant du type I de la classification de S. Brunauer et coll. (7) et de leur position relative, l'évolution des propriétés d'adsorption en fonction de la nature et du taux d'échange, peut être représentée par la variation du volume $W = m/\rho$ de la phase adsorbée, à température et pression constantes (ρ est la masse volumique de l'adsorbat liquide à 35°C et m est la masse adsorbée à 35°C et 35 Torr).

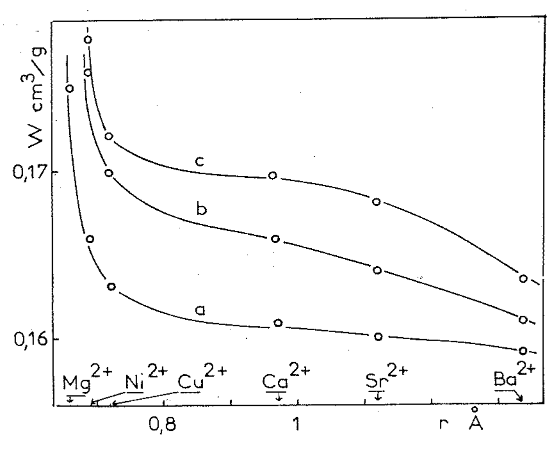


Fig. 3. — Variation de la capacité d'adsorption en fonction du rayon ionique du cation échangé, pour différents taux d'échange : *a* : 5 %; *b* : 10 %; *c* : 15 %.

Nous avons choisi la valeur de 35 Torr car les volumes adsorbés à cette pressoin, sont voisins du volume maximal offert par ces zéolithes à 35°C.

Les valeurs de W pour les divers ions et pour chaque taux d'échange sont indiquées sur la figure 2. Dans tous les cas étudiés, l'échange du sodium par un ion divalent augmente la capacité d'adsorption.

Les courbes expérimentales passent toutes par un maximum (W_m) dépendant, pour chaque cation, du taux d'échange.

TABLEAU II

Cation	Mg^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}
Rayon ionique (Å)..........	0,66	0,69	0,72	0,97	1,12	1,34
Taux d'échange à W_m (%)....	8	15	25	31	37	40

Il apparait pour des taux d'autant plus importants que le rayon ionique du cation échangé est plus grand (tableau II).

Si nous considérons les ions comme des sphères ayant pour rayon, le rayon ionique, il est possible de calculer le volume théorique rendu disponible par le départ de deux ions Na^+ et leur remplacement par un cation M^{2+}, en fonction du taux d'échange. Ces courbes théoriques sont représentées sur la figure 2 en traits discontinus. Pour les taux d'échange inférieurs à ceux donnant le maximum W_m, les courbes théoriques et expérimentales sont voisines, sauf dans le cas du baryum.

Au-delà de W_m, les capacités d'adsorption sont plus faibles que celles prévues par les seules considérations géométriques.

Pour un taux d'échange donné (inférieur à celui correspondant à W_m), nous avons représenté sur la figure 3, la variation de W en fonction du rayon ionique du cation échangé. Cette capacité d'adsorption est d'autant plus faible que le rayon ionique du cation échangé est grand, ce qui est en accord avec des considérations géométriques.

En résumé, les capacités d'adsorption de vapeur d'eau à 35°C et 35 Torr, pour les conditions d'activation données, dépendent de la nature et du nombre de cations présents dans la zéolithe. Pour un cation donné, la capacité d'adsorption croît avec le taux d'échange, passe par un maximum, puis décroît. Les capacités d'adsorption croissent, pour un même taux d'échange, lorsque le rayon ionique du cation diminue. Les considérations géométriques ne peuvent rendre compte, à elles seules, de l'évolution de la capacité d'adsorption.

(*) Séance du 20 mai 1974.

(1) W. M. Meier, *Z. Krist.*, 115, 1961, p. 439.

(2) L. V. C. Rees, *Annual Reports on the Progress of Chemistry*, 67, 1970, p. 191.

(3) J. L. Thomas, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 3375.

(4) T. A. Egerton et F. S. Stone, *J. Chem. Soc.*, 1973, p. 22.

(5) D. W. Breck, W. G. Eversole, R. M. Milton, T. B. Breed, T. L. Thomas, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 5963.

(6) P. Gallezot et B. Imelik, *J. Chim. Phys.*, 71, 1974, p. 155.

(7) S. Brunauer, L. S. Deming, W. E. Deming et E. Teller, *J. Amer. Chem. Soc.*, 62, 1940, p. 1723.

Laboratoire de Chimie physique,
Groupe de Recherche de Chimie physique de la Combustion,
E. R. A. n° 160 *du C. N. R. S.,*
40, *avenue du Recteur-Pineau,*
86022 *Poitiers.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Effets réciproques de la chimisorption et de la physisorption avec examen particulier du cas de l'adsorption de l'oxygène à basse température sur les métaux.* Note (*) de MM. **Bernard Génot** et **Xavier Duval**, transmise par M. Jean Barriol.

L'étude des isothermes d'adsorption physique a mis en évidence l'extension progressive de plages d'oxygène chimisorbé sur les métaux à basse température et suggéré que l'oxygène est physisorbé de préférence sur les plages oxydées et non sur le métal encore nu, intervenant donc dans le mécanisme d'extension de ces îlots. Compte tenu de la formation ou non d'îlots et du sens de variation de l'interaction physisorbat-substrat sous l'effet de la chimisorption, on peut prévoir sommairement les transformations des isothermes.

La présente étude apporte des compléments permettant de faire une synthèse de divers résultats partiellement publiés [([1]) à ([5])]. Elle fait appel aux isothermes d'adsorption physique « à marches », mais aussi aux isothermes relatives à des surfaces moins homogènes, qui ont été souvent interprétées dans le cadre du modèle BET.

1. INFLUENCE DE LA CHIMISORPTION SUR L'ADSORPTION PHYSIQUE ULTÉRIEURE. — L'apparente modification des volumes monomoléculaires sous l'effet de la chimisorption a suscité diverses études, dont la discussion par Nicolaon ([6]) n'a pu résoudre toutes les contradictions, car l'une ou l'autre des conditions suivantes n'avait souvent pas été respectée :

1° L'admission des réactifs doit être faite de telle sorte que l'échauffement ne puisse conduire à un frittage ou qu'un excès ne puisse rester fixé à l'état physisorbé.

2° L'isotherme doit être déterminée dans un très grand domaine de pressions relatives de façon à en détecter toutes les particularités. En effet le tracé d'une simple transformée BET peut conduire à n'évaluer qu'une partie de l'aire d'une surface composée ([4]).

3° L'évaluation du taux de recouvrement par le chimisorbat doit être faite avec prudence car diverses espèces chimisorbées peuvent apparaître et la stœchiométrie superficielle après chimisorption est souvent mal connue. Il paraît encore prématuré de vouloir discuter la totalité des résultats publiés.

a. Chimisorption de l'oxygène au voisinage de 77 K. — Le recouvrement progressif du cadmium par l'oxygène conduit comme le montrent les isothermes de krypton, CF_4 et SF_6, à l'extension progressive de plages oxydées [([2]), ([3])], ce qui rappelle l'observation par Gomer et Hulm ([7]), d'un film qui s'étend comme se déroule un tapis. Kr, CF_4 et SF_6 s'adsorbent sur ces plages plutôt que sur celles qui restent vierges d'oxygène, et ce pour une dizaine de métaux [([3]), ([2]), ([1])]. Il en est de même pour le xénon [Thurston ([8])].

L'accroissement de l'interaction adsorbat-substrat en présence d'oxygène adsorbé, est manifesté par le très net déplacement des isothermes de Kr, CF_4 ou SF_6, en première et même en deuxième couche, vers l'axe des ordonnées.

b. Chimisorption de l'oxygène à des températures plus élevées ou effet d'un dégazage à chaud. — A des températures plus élevées, la surface se réarrange plus aisément. Les différentes plages détectées après chimisorption de O_2 à la température ambiante [Cesmat ([9]), Trivin et Bonnetain ([10])] ou après dégazage à une température supérieure, sont beaucoup moins distinctes, la surface ayant perdu de son homogénéité [([1]), ([3]), ([11])].

c. Chimisorption d'autres gaz sur les métaux et chimisorption sur d'autres substrats. — La chimisorption de N_2 sur U à 77 K et sur Cr à 520 K ([11]), et vraisemblablement aussi

de H_2 sur Fe [Roberts ([12])], conduit de même à un accroissement de l'interaction physisorbat-support.

Un nouvel examen, à la lumière de notre étude critique des transformées BET ([4]), des résultats de Crawford, Roberts et Kemball ([13]) et de Campbell et Duthie ([14]), pour le système Kr-C_2H_4-Ni, semble mettre en évidence un effet de sens opposé. Comme par ailleurs Ertl ([15]) constate un certain degré d'organisation de C_2H_4 chimisorbé sur Cu, il n'est pas impossible que des plages d'éthylène ne se forment sur le nickel, plages sur lesquelles le krypton ne pourrait éventuellement s'adsorber qu'à des pressions relatives élevées.

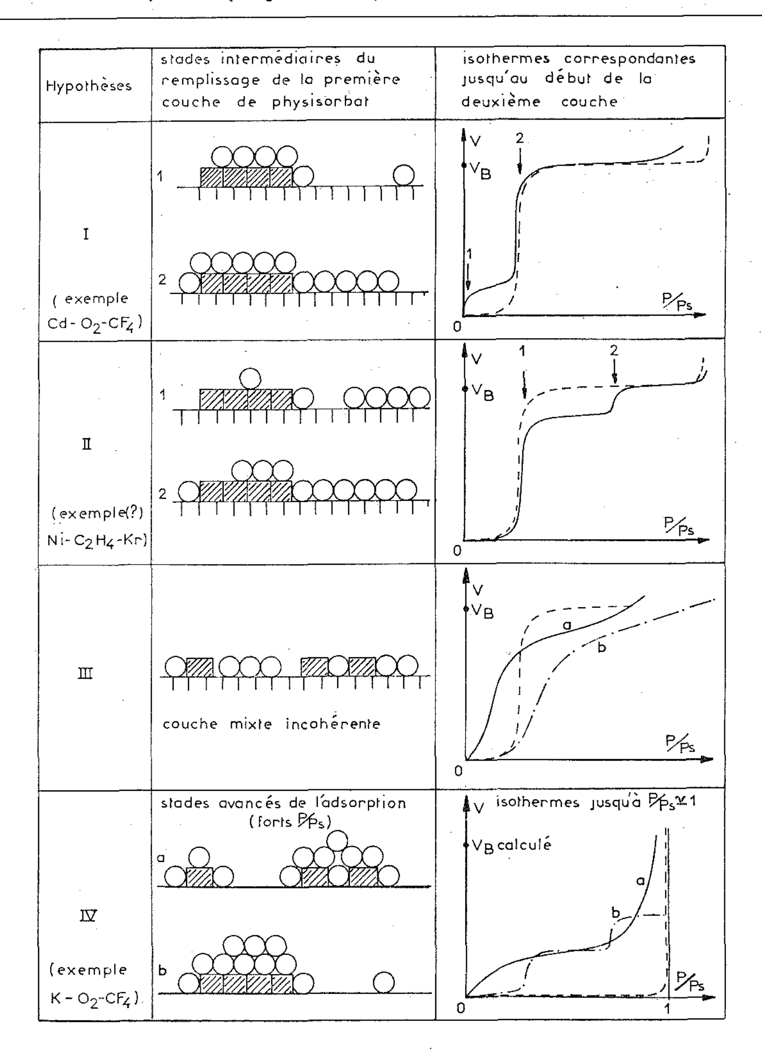
Si nous considérons maintenant le cas d'une chimisorption d'importance limitée, telle que celle de CO sur divers oxydes, on constate que le chimisorbat ne peut être que disséminé, conduisant lors de la physisorption ultérieure à une première couche mixte incohérente et vraisemblablement à une diminution du volume monomoléculaire accompagnée d'une variation complexe de la chaleur d'adsorption.

d. Représentation schématique. — La figure représente les effets de la chimisorption sur l'adsorption physique ultérieure, en se limitant à la première couche, sur des surfaces homogènes, et à une température inférieure à la température critique des phases bidimensionnelles. L'hypothèse, plusieurs fois vérifiée pour le cas I [([1]), ([3])], d'une section d'encombrement du physisorbat ne changeant que très peu en présence du chimisorbat cesserait d'être valable dans des conditions particulières où l'état des phases bidimensionnelles de physisorbat différait d'un type de plage à l'autre. Dans le cas II se pose en outre le problème de la position relative de la deuxième marche sur métal nu et de la première marche sur les îlots de chimisorbat.

2. INFLUENCE DE LA PHYSISORPTION D'UN GAZ (O_2) SUR LE MÉCANISME DE SA PROPRE CHIMISORPTION, PREMIÈRE ÉTAPE DE L'OXYDATION D'UN MÉTAL. — Rappelons que les îlots d'oxygène chimisorbé sont plus « actifs » que le métal nu vis-à-vis des adsorbats SF_6, CF_4, Kr et Xe. Par ailleurs l'énergie d'interaction adsorbat-substrat est proportionnelle à la polarisabilité électronique de l'adsorbat ([16]). Il en résulte que l'oxygène, qui ne se différencie pas de l'ensemble des molécules de Kr, Xe, CF_4 et SF_6, devrait se physisorber de préférence sur les plages déjà recouvertes d'oxygène chimisorbé ([3]). La difficulté de nucléation [Ritchie ([17])] et l'extension progressive des ilôts résultent partiellement de cette adsorption préférentielle. Les très faibles chaleurs d'adsorption physique prévisibles pour l'oxygène sur Na, K, Rb, Cs, Hg, Ba et Sr ([11]) font imaginer une nucléation de l'oxyde particulièrement difficile sur ces métaux, d'où la période d'induction observée dans le cas de Ba.

Nous avons suggéré ([3]) une révision du mécanisme retenu par Rhodin, Orr et Walton ([18]), lequel comporte la physisorption de O_2 sur le métal encore nu suivie d'une diffusion vers le bord des îlots. Ces auteurs ont conclu à un faible rôle de la diffusion de O_2 physisorbé, seul étant consommé l'oxygène qui s'adsorbe sur une bande étroite entourant les îlots. L'aire de cette bande périphérique ne changeant pas, qu'elle soit prélévée à l'extérieur ou à l'intérieur du périmètre, notre hypothèse est compatible avec les cinétiques déterminées.

On constate, en dépit de la nature profondément différente des forces mises en jeu, un certain effet réciproque de la chimisorption et de la physisorption. Dans un sens l'effet joue sur l'énergie, dans l'autre sur la cinétique.



Représentation schématique des surfaces et des isothermes correspondantes.

[///] molécule chimisorbée, ○ molécule physisorbée.

Les isothermes sur métal sont en trait discontinu. Après chimisorption partielle ($\theta \simeq 0{,}2$), elles sont en trait continu ou mixte (—•—•—).

I. Interaction physisorbat métal notable, encore accrue sur les îlots chimisorbés.

II. Interaction physisorbat métal notable, chimisorbat par îlots et la réduisant.

III. Interaction physisorbat-substrat notable, chimisorbat désordonné et disséminé. Deux variantes *a* et *b* suivant la variation de l'interaction.

IV. Interaction physisorbat-métal très faible mais accrue par le chimisorbat soit disséminé (*a*) soit en îlots (*b*). Exemple K-O_2-Kr ou CF_4 ([11]) (l'isotherme observée ne permet pas de choisir entre les types *a* et *b*, aucun contrôle de l'homogénéité de la surface de potassium n'ayant pu être fait).

(*) Séance du 13 mai 1974.
(1) B. Génot et X. Duval, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 285.
(2) B. Génot et X. Duval, *J. Chim. Phys.*, 69, 1972, p. 1238.
(3) B. Génot, *Surf. Sci.* (à paraître).
(4) B. Génot, Mémoire soumis au *J. Coll. Inter. Sci.*
(5) B. Génot, *J. Chim. Phys.*, 70, 1973, p. 1565.
(6) G. A. Nicolaon, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 91.
(7) R. Gomer et J. K. Hulm, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 4114.
(8) E. F. W. Thurston, *Trans. Faraday Soc.*, 64, 1968, p. 2181.
(9) J. Cesmat, Diplôme, Grenoble, 1966.
(10) H. Trivin et L. Bonnetain, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 564.
(11) B. Genot, Résultats non publiés.
(12) M. W. Roberts, *Trans. Faraday Soc.*, 56, 1960, p. 128.
(13) E. Crawford, M. W. Roberts et C. Kemball, *Trans. Faraday Soc.*, 58, 1962, p. 1761.
(14) K. C. Campbell et D. T. Duthie, *Trans. Faraday Soc.*, 61, 1965, p. 558.
(15) G. Ertl, *Surf. Sci.*, 7, 1967, p. 309.
(16) A. V. Kiselev, *J. Coll. Inter. Sci.*, 28, 1968, p. 430.
(17) I. M. Ritchie, dans *Chemisorption and reactions on metallic films*, 2, édit. J. R. Anderson, Academic Press, 1971, p. 257.
(18) T. N. Rhodin, W. H. Orr et D. Walton, dans *Processus de nucléation dans les réactions des gaz sur les métaux et problèmes connexes*. édit. C. N. R. S., 1965, p. 67.

École Nationale Supérieure des Industries chimiques,
1, *rue Grandville,*
54042 *Nancy-Cedex*

et

Université de Nancy I,
case officielle 140,
54037 *Nancy-Cedex.*

CATALYSE. — *Thermodésorption de l'éthylène adsorbé sur l'alumine, l'oxyde de titane et des catalyseurs à l'iridium.* Note (*) de MM. **Fereydoun Mochfegh, Jean-Pierre Contour** et **François Bozon Verduraz**, présentée par M. Paul Laffitte.

L'éthylène adsorbé sur l'alumine, l'oxyde de titane et des catalyseurs à l'iridium déposé sur ces oxydes est étudié par thermodésorption entre — 180 et 400°C. Dans le cas des oxydes seul l'éthylène est décelé au cours de la désorption. Par contre les résultats obtenus sur les catalyseurs mettent en évidence l'autohydrogénation de l'éthylène adsorbé ainsi que la formation de méthane au-dessous de 200°C.

L'étude de l'oxydation catalytique ménagée des oléfines légères en présence de catalyseurs métalliques présente à la fois un intérêt industriel et un intérêt fondamental ([1]). Le travail que nous avons entrepris tend à apporter une meilleure connaissance du mécanisme d'interaction de l'éthylène et de l'oxygène au contact de catalyseurs à l'iridium. Dans une première étape nous avons étudié la thermodésorption de l'éthylène adsorbé d'une part sur les oxydes métalliques (TiO_2 et Al_2O_3) utilisés comme supports, d'autre part sur les catalyseurs Ir - TiO_2 et Ir - Al_2O_3.

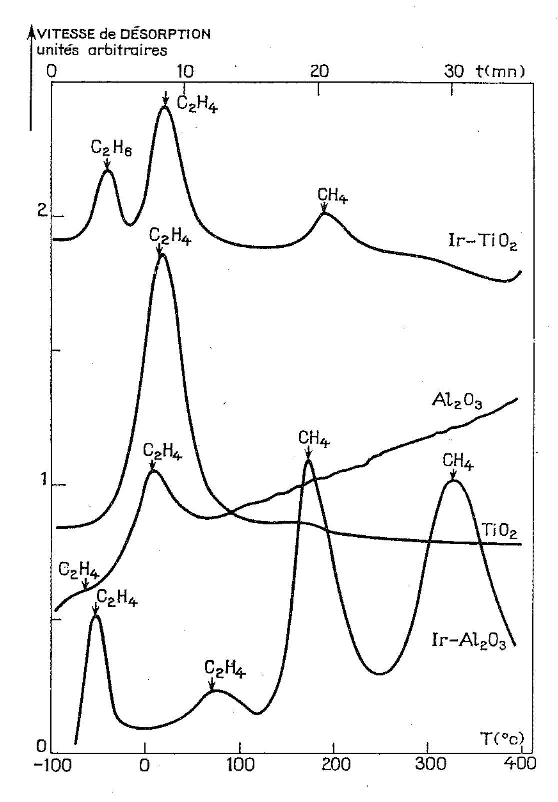
CONDITIONS EXPÉRIMENTALES. — Le dispositif expérimental qui a été décrit dans un mémoire précédent ([2]) permet de travailler de façon continue dans un intervalle de température s'étendant de — 180 à 500°C.

Les catalyseurs sont préparés par imprégnation des oxydes Al_2O_3 δ (« Degussa » 110 C 1) et TiO_2 (« Degussa » P 25, contenant 80 % d'anatase et 20 % de rutile) par une solution aqueuse d'acide hexachlororoïridique, puis séchage à 120°C pendant 3 h, broyage et tamisage à 80 μ. Les produits obtenus sont alors réduits par l'hydrogène en deux étapes afin d'éviter la formation de chlorure ([3]) : chauffage à 200°C pendant 1 h, puis à 400°C pendant 2 h. Afin d'éliminer l'oxygène chimisorbé sur l'iridium les échantillons de catalyseurs sont réduits *in situ* par l'hydrogène à 300°C pendant 1 h puis traités à 400°C sous 10^{-5} Torr pendant 2 h. Comme l'indiquent des résultats antérieurs ([4]), un tel protocole engendre un catalyseur ne contenant pratiquement plus d'hydrogène. Les solides sont ensuite mis en présence d'éthylène (100 Torr) à 25°C, puis refroidis jusqu'à — 60°C, température à laquelle le réacteur est évacué. Quand la pression atteint 10^{-5} Torr, et la température stabilisée à — 195°C, le courant de gaz vecteur est établi et le spectre de désorption enregistré (vitesse de chauffage : 14°C/mn). Les produits désorbés sont analysés par chromatographie en phase gazeuse.

RÉSULTATS ET DISCUSSION. — 1° *Alumine et oxyde de titane.* — Entre — 150 et 300°C, le spectre de désorption de l'alumine comporte deux pics situés vers — 65 et 15°C, celui de TiO_2 un seul pic vers 15°C (*fig.*); l'analyse chromatographique révèle qu'il s'agit d'éthylène dans tous les cas. Le pic observé à basse température doit être attribué à l'oléfine physisorbée alors qu'à 15°C il s'agit d'éthylène chimisorbé.

Les résultats obtenus sur alumine ne semblent pas en accord avec ceux d'Amenomiya et Cvetanovic ([5]); en effet, les spectres enregistrés par ces auteurs après adsorption de C_2H_4 à la température ambiante sur une alumine γ, contiennent deux pics mal résolus situés vers 80 et 200°C (vitesse de chauffe 16°C/mn). Nous avons donc tenté de nous placer dans des

conditions expérimentales semblables (adsorption à 25°C et évacuation à cette température), mais aucun pic de désorption n'est alors décelé. Ce désaccord peut d'abord être imputé à la nature de l'alumine étudiée; en effet, l'alumine δ utilisée dans ce travail est une alumine de transition « haute température » qui peut être considérée comme moins réactive que l'alumine γ, alumine de transition « basse température ».



Spectre de thermodésorption de l'alumine, de l'oxyde de titane et des catalyseurs à l'iridium.

En outre les différences intervenant dans les prétraitements subis par les échantillons doivent être pris en compte ([5]). Ainsi Ohno et Yasumori ([6]) qui ont opéré dans des conditions très voisines des nôtres observent un spectre semblable à celui que nous avons obtenu (*fig.*). Ces auteurs ont cependant enregistré un épaulement sur la branche « haute température » (220°C environ) du pic de désorption principal et le font correspondre au second pic apparaissant sur les spectres d'Amenomiya et coll. ([5]). Nous avons également observé cet épaulement sur certains spectres mais ce phénomène nous a semblé insuffisamment reproductible pour être discuté.

Signalons enfin que la désorption de l'alumine à plus haute température (>300°C) donne naissance à du gaz carbonique, du méthane et de l'hydrogène notamment. Ces phénomènes, qui doivent être liés à la formation d'entités deshydrogénées au cours de l'interaction éthylène-alumine ([7]), seront examinés dans un mémoire ultérieur.

2° *Catalyseurs à l'iridium* (*fig.*). — Une expérience préalable a d'abord été effectuée sur l'iridium métallique pulvérulent. Aucun pic de désorption n'est enregistré entre —150 et 400°C après adsorption de l'éthylène.

Dans le cas du système Ir-TiO_2, le spectre comporte trois pics correspondant respectivement à l'éthane (— 45°C), l'éthylène (20°C) et le méthane (200°C). Ces résultats mettent en évidence des réactions d'autohydrogénation et de craquage de l'éthylène adsorbé; ils sont comparables aux données obtenues par Cvetanovic et coll. ([8]) sur le système Pt-SiO_2, l'éthane formé étant cependant plus fortement adsorbé dans ce dernier cas.

Le spectre enregistré avec un catalyseur iridium-alumine présente quatre pics vers — 60°C (éthylène) 80°C (éthylène), 175°C (méthane) et 330°C (méthane). On notera d'abord que l'absence d'éthane dans les gaz désorbés n'implique pas nécessairement que l'autohydrogénation de l'oléfine soit négligeable. En effet, si l'éthane formé est très faiblement adsorbé, il sera éliminé par l'évacuation du solide précédant la thermodésorption. Par ailleurs, le nombre de types de sites est plus élevé que dans le cas du système Ir-TiO_2 et l'éthylène plus fortement lié au solide. L'ensemble des résultats obtenus peut être interprété selon le schéma réactionnel suivant :

$$\begin{array}{ccccc} \underset{\text{gaz}}{C_2H_4} & \leftrightarrows & \underset{\text{ads}}{C_2H_4} & \rightarrow & \text{résidus hydrocarbonés} + H_2 \\ & & \downarrow {\scriptstyle 2H_{ads}} & & \downarrow \qquad\qquad \downarrow\uparrow \\ & & C_2H_6 & & CH_4 \qquad\qquad 2\,H_{ads} \end{array}$$

Ces expériences sont actuellement poursuivies en relation avec l'étude par spectroscopie infrarouge des phases adsorbées sur les supports et les catalyseurs.

(*) Séance du 13 mai 1974.

(1) N. W. Cant et W. K. Hall, *J. Catal.*, 16, 1970, p. 220; 22, 1971, p. 310 et 27, 1972, p. 70.
(2) J. P. Contour, P. Lenfant et A. K. Vijh, *J. Catal.*, 29, 1973, p. 31.
(3) J. Basset, M. V. Mathieu et M. Prêttre, *Rev. Chim. minér.*, 5, 1968, p. 879; J. Leclère, *Thèse d'Université*, Paris, 1972.
(4) J. Escard, C. Leclère et J.-P. Contour, *J. Catal.*, 29, 1973, p. 31.
(5) R. J. Cvetanovic et Y. Amenomiya, *Catal. Rev.*, 6, 1972, p. 21.
(6) S. Ohno et I. Yasumori, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 41, 1968, p. 2227.
(7) F. Bozon-Verduraz et G. Pannetier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 3856.
(8) R. Komers et Y. Amenomiya, *J. Catal.*, 15, 1969, p. 293.

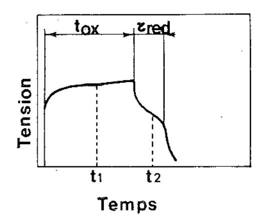
F. B.-V. et F. M. :
Laboratoire de Cinétique chimique
de l'Université Paris VI,
1, *rue Guy-de-la-Brosse,*
75230 *Paris-Cedex* 05;

J.-P. C. :
Laboratoire de Physicochimie instrumentale,
Université de Paris VII,
4, *place Jussieu,*
75221 *Paris-Cedex* 05.

ÉLECTROCHIMIE. — *Cinétique de dissolution de l'oxyde d'argent (I) lors de l'oxydation anodique de l'argent en milieu basique.* Note (*) de Mme **Mireille Blanc** et M. **Jacques Guitton**, présentée par M. Georges Champetier.

On montre que l'emploi de la chronopotentiométrie avec inversion de courant permet théoriquement de distinguer entre deux mécanismes de formation d'oxyde à la surface d'une électrode métallique soumise à une oxydation anodique : dissolution-précipitation, ou réaction à l'état solide. On a calculé la vitesse de dissolution de Ag_2O, et on montre que l'oxydation de l'argent relève de ce dernier type de mécanisme.

La passivation anodique des métaux est en général attribuée à la présence d'un film inhibiteur à la surface de l'électrode. Les mécanismes invoqués pour la formation de ce film relèvent de deux grands types d'explications : dissolution-précipitation ou réaction directe en phase solide. Dans le cas particulier de l'électrode d'argent en milieu basique,



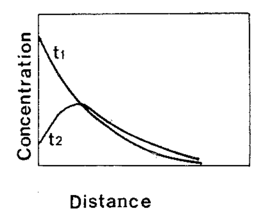


Fig. 1. — Courbes de chronopotentiométrie et profil de concentration dans le cas d'une dissolution du métal.

ces deux types de mécanismes ont été également mis en cause [1]. Nous proposons ici l'emploi d'une méthode permettant théoriquement d'opérer nettement la distinction entre les deux possibilités. Il s'agit de la chronopotentiométrie avec inversion de courant, c'est-à-dire de la comparaison des durées d'oxydation intensiostatique t_{ox} et des temps de transition de réduction des produits formés τ_{red}.

La cinétique d'oxydation de l'argent étant généralement considérée comme très rapide, nous supposerons dans les deux cas envisagés que la plus lente des réactions est la diffusion des ions argentate en solution.

Premier cas : Dissolution-précipitation (*fig.* 1). — Nous supposerons que le métal se dissout directement sous forme d'ions argentate en solution. Lorsque la concentration de ces ions a atteint une valeur critique au voisinage de l'électrode $x = 0$, la précipitation a lieu :

$$(1) \qquad Ag+2\,OH^- \rightarrow Ag(OH)_2^- + e^-,$$

$$(2) \qquad Ag(OH)^-_{2_{x=0}} \rightarrow Ag(OH)^-_{2_x}.$$

Si $Ag(OH)^-_{2_{x=0}}$ est supérieur à la concentration critique

$$(3) \qquad 2\,Ag(OH)_2^- \rightarrow Ag_2O+2\,OH^- + H_2O.$$

Cependant, on peut imposer à l'électrode une densité de courant suffisamment faible, pendant une durée assez brève, pour que la concentration critique ne soit pas atteinte, et que l'oxyde Ag_2O n'ait pas précipité. Dans ce cas, le temps de transition de réduction correspond à la réduction des ions $Ag(OH)_2^-$ seuls selon

$$(1')\qquad Ag(OH)_2^- + e \rightarrow Ag + 2\,OH^-.$$

Si les densités de courant en oxydation et en réduction sont égales, le temps de transition est alors relié à la durée t_{ox} de l'oxydation par [(2), (3)] :

$$(I)\qquad \tau_{red} = \frac{1}{3}\,t_{ox}.$$

Il faut noter que cette relation implique qu'il n'y ait pas de variation de la surface de l'électrode, ce qui n'est jamais rigoureusement vérifié car la dissolution d'un métal et son dépôt sont en général accompagnés de modifications de surface.

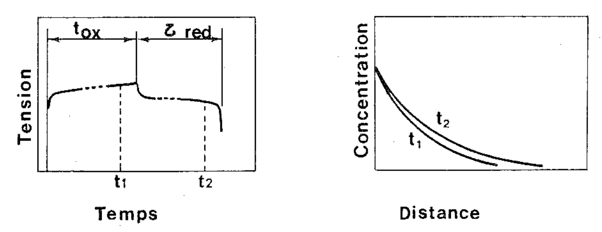


Fig. 2. — Courbes de chronopotentiométrie et profil de concentration dans le cas d'une dissolution de l'oxyde.

DEUXIÈME CAS : RÉACTION A L'ÉTAT SOLIDE (*fig.* 2). — Nous supposerons (4) ici que le film d'oxyde Ag_2O est formé directement et se dissout parallèlement selon un schéma du type

$$(4)\qquad 2\,Ag + 2\,OH^- \rightarrow Ag_2O + H_2O + 2\,e^-,$$

$$(3')\qquad Ag_2O + 2\,OH^- + H_2O \rightarrow 2\,Ag(OH)^-_{2_{x=0}},$$

$$(2)\qquad Ag(OH)^-_{2_{x=0}} \rightarrow Ag(OH)^-_{2_x}.$$

Nous négligerons la durée de la phase de nucléation de l'oxyde Ag_2O et nous admettrons que dès le départ, l'électrode se trouve recouverte d'une couche uniforme en équilibre de dissolution.

Nous supposerons en outre que pendant la réduction, l'oxyde continue de se dissoudre [réactions (3') et (2)], et que le temps de transition observé correspond à la réduction de l'oxyde seul

$$(4')\qquad Ag_2O + 2\,e^- + H_2O \rightarrow 2\,Ag + 2\,OH^-.$$

Nous nous proposons d'interpréter la quantité ΔQ, différence entre les quantités d'électricité consommées lors des réactions d'oxydation et de réduction correspondante, en attribuant cette différence à la perte d'oxyde par dissolution pendant la durée de l'expérience. La réaction de dissolution (3') étant une réaction acide-base, nous la considérerons

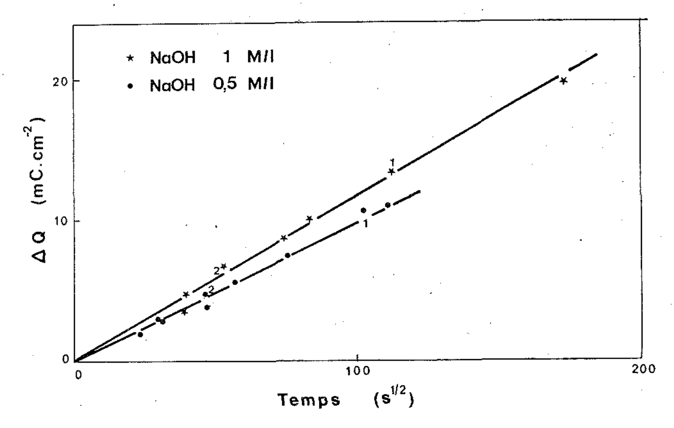


Fig. 3. — Courbe = ΔQ en fonction de $\sqrt{t_{ox} + \tau_{red}}$.
Les points représentent les valeurs de ΔQ pour différentes densités de courant :
(1) 20 μA/cm²; (2) 50 μA/cm².

comme infiniment rapide, et les concentrations des diverses espèces auront leur valeur d'équilibre à l'interface. La vitesse de dissolution de Ag_2O a alors pour expression (C désignant la concentration en ions argentate) :

$$v_{\text{dissolution}} = \varphi_{\text{diffusion}_{x=0}} = D\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{x=0}.$$

Or

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}.$$

Les conditions limites sont les suivantes :

$$t = 0,\quad C = 0;\qquad x = 0,\quad C = C_{\text{éq}};\qquad x \to \infty,\quad C \to 0.$$

La résolution de l'équation conduit à

$$\varphi_{\text{diffusion Ag(OH)}_{2\,x=0}^{-}} = C_{\text{éq}}\frac{\sqrt{D}}{\sqrt{\pi}\sqrt{t}}.$$

La grandeur accessible expérimentalement est ΔQ relié à $\varphi_{\text{diffusion}}$ par

$$\Delta Q = F\int_0^{t_{ox}+\tau_{red}} \varphi_{\text{diffusion}_{x=0}}(\xi)\,d\xi,$$

(II)
$$\Delta Q = 2\,FC_{\text{éq}}\frac{\sqrt{D}}{\sqrt{\pi}}\sqrt{t_{ox}+\tau_{red}}.$$

Comparaison avec l'expérience. — En nous plaçant dans des conditions où la concentration critique n'est pas atteinte, nous n'avons jamais observé la relation (I) entre les durées d'oxydation intensiostatique et les temps de réduction correspondants. Par exemple pour : $i = 120\ \mu A.cm^{-2}$ et $t_{ox} = 0{,}12$ s, nous trouvons $\tau_{red} \simeq 0{,}8\ t_{ox}$, ce qui montre

que dans ce cas on n'observe pas de dissolution directe du métal. On doit donc écarter la possibilité d'un mécanisme de dissolution-précipitation.

Par contre, les courbes représentant les variations de ΔQ pour diverses densités de courant en fonction de $\sqrt{t_{ox} + \tau_{red}}$ sont des droites dont la pente est en accord satisfaisant avec la relation (II) (*fig.* 3).

En effet, pour la concentration NaOH 1 M/l, les données de Miller [5]

$$(C_{éq} = 1{,}6.10^{-4} \text{ M/l}, \ D = 9.10^{-6} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1})$$

permettent de calculer la pente théorique $2\,F\,C_{éq}\,(\sqrt{D}/\sqrt{\pi}) = 5{,}5.10^{-5}\,C.\text{cm}^{-2}$. Or la pente expérimentale est : $12.10^{-5}\,C.\text{cm}^{-2}$.

La différence entre les valeurs théorique et expérimentale peut provenir d'une part de l'existence probable de phénomènes de sursaturation à l'électrode, ce qui conduit à prendre une valeur théorique de $C_{éq}$ trop faible donc à une estimation par défaut de la pente théorique, et d'autre part au fait que la surface réelle de l'électrode est sans doute supérieure à sa surface géométrique, ce qui conduit à une estimation par excès de la pente expérimentale.

Pour la concentration NaOH, 0,5 M/l, nous n'avons pas de données pour le coefficient de diffusion. Le rapport des pentes des deux droites en fournit une estimation :

$$D_{Ag(OH)_2^-} = 2.10^{-5} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1} \qquad \text{pour NaOH, 0,5 M/l.}$$

Cette valeur est en accord avec l'extrapolation des données de Miller, qui font apparaître une forte augmentation du coefficient de diffusion vers les pH décroissants.

(*) Séance du 20 mai 1974.

(1) HAMPSON, LEE et MORLEY, *Electrochem. Acta*, 16, 1971, p. 637.
(2) DELAHAY, *New Instrum. Methods in Electrochem*, Interscience Publishers, 1954.
(3) N. FAURE, Rapport de D. E. A., Grenoble, 1970.
(4) J. P. DIARD, C. PAYN et J. GUITTON, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 1235.
(5) MILLER, *J. Electrochem. Soc.*, 117, 1970, p. 491.

Laboratoire de Cinétique électrochimique minérale,
E. N. S. E. E. G.,
Domaine Universitaire,
B. P. n° 44,
38401 *Saint-Martin d'Hères.*

ÉLECTROCHIMIE. — *Réduction électrochimique sur électrode de mercure, de l'acétyl-2 thiophène dans l'acétonitrile.* Note (*) de MM. **Pierre Foulatier** et **Claude Caullet**, présentée par M. Gaston Charlot.

En solution dans l'acétonitrile, l'acétyl-2 thiophène, présente deux vagues de réduction monoélectroniques.

Au cours de réduction sur nappe de mercure, en présence de donneurs de protons, nous avons isolé le pinacol ainsi que sa cétone transposée.

INTRODUCTION. — Les réductions chimiques duplicatives [(1), (2)], ainsi que les réductions électrochimiques [(3), (4)] de l'acétyl-2 thiophène aboutissent à la formation du pinacol correspondant, caractérisé par sa cétone transposée.

L'étude polarographique dans un milieu aqueux ou partiellement aqueux (eau + tétrahydrofuranne; eau + éthanol) a montré que le comportement de l'acétyl-2 thiophène était voisin de celui de l'acétophénone.

I. ÉTUDE POLAROGRAPHIQUE. — 1° *En milieu aprotique.* — En solution 10^{-3} M dans l'acétonitrile, en présence de perchlorate de tétraéthylammonium 10^{-1} M, l'acétyl-2 thiophène (ATh) présente sur microélectrode de mercure deux vagues de réduction V_1 et V_2 dont les potentiels de demi-vague sont $E_{1/2} = -2{,}35$ et $-2{,}90$ V/Ag - Ag^+ 10^{-2} M.

La vague V_1 est contrôlée par la diffusion; sa transformée logarithmique, ainsi que la voltamétrie cyclique effectuée sur un domaine de potentiels limité à V_1 sont caractéristiques d'un système monoélectronique rapide.

Les mêmes mesures effectuées sur la vague V_2 montrent que celle-ci est monoélectronique, et globalement irréversible.

Le courant dû à la réduction électrochimique du solvant, ainsi que les difficultés techniques liées aux valeurs très négatives des potentiels ne nous ont pas permis une étude plus approfondie de V_2.

2° *Influence de donneurs de protons.* — L'introduction dans l'acétonitrile d'un acide faible HA susceptible d'intervenir comme donneur de protons modifie les résultats précédents.

Nous appellerons m le rapport $m = (HA)_S/(C)_S$ en désignant respectivement par $(HA)_S$ et $(C)_S$ les concentrations de donneurs de protons et de substance électroactive dans le solvant.

Les donneurs de protons utilisés sont l'eau, le phénol, l'acide acétique et l'acide benzoïque.

L'addition d'eau ne change pas la hauteur des vagues mais les déplace vers les potentiels plus positifs $\Delta E = 0{,}20$ V/Ag - Ag^+ pour 10 % d'eau.

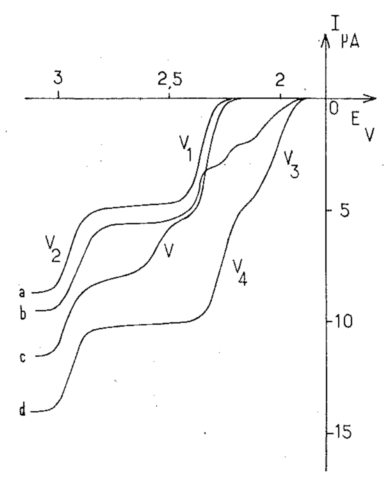
Par addition de phénol ($1 < m < 2$) à une solution d'ATh on note l'apparition d'une vague intermédiaire V ($E_{1/2} = -2{,}55$ V/Ag - Ag^+) entre V_1 et V_2.

Le courant limite de V est proportionnel à ($m - 1$). Contrairement à l'acétophénone où pour $m > 3$, il n'y a plus qu'une seule vague (5); les trois vagues restent toujours distinctes.

On note l'apparition de deux nouvelles vagues cinétiques V_3 et V_4 à des potentiels plus positifs ($E^3_{1/2} = -2{,}05$ V/Ag - Ag^+ et $E^4_{1/2} = 2{,}27$ V/Ag - Ag^+) par addition d'acide acétique ou d'acide benzoïque.

V_3 et V_4 sont de hauteurs égales à celle de la vague initiale V_1 (pour $m = 2$ dans le cas de l'acide benzoïque; ou $m = 4{,}5$ pour l'acide acétique, la vague V_1 ayant alors disparu totalement).

La vague V_2 n'est pas affectée par addition d'acide acétique ou benzoïque.



(*a*) Courbe intensité-potentiel, sur goutte de mercure, d'une solution 10^{-3} M d'ATh en milieu neutre
(*b*) Avec addition d'acide benzoïque $m = 0{,}3$.
(*c*) Avec addition de phénol $m = 2{,}5$.
(*d*) Avec addition acide acétique $m = 4{,}5$ ou d'acide benzoïque ($m = 2$).

II. Étude par spectrophotométrie ultraviolette. — Utilisant pour une électrolyse à potentiel contrôlé une cuve à circulation placée sur le faisceau de mesure du spectrophotomètre nous avons pu suivre les déformations des spectres d'absorption dans le domaine des radiations ultraviolettes.

En réduisant à un potentiel correspondant au palier de V_1, les deux maximums d'absorption de l'ATh situés à 257 et 280 nm disparaissent tandis qu'apparaît un maximum à 235 nm qui demeure seul en fin de réduction.

Le même phénomène est observé lorsque l'on réduit en présence d'acide acétique sur les paliers des vagues V_3 ou V_4.

Le maximum d'absorption observé à 235 nm peut être attribué au pinacol (I) ou à la cétone transposée II ([2]).

III. Réductions préparatives. — Les essais de réduction préparative effectués, en absence d'acide, sur le palier de V_1, ont abouti à des produits résineux non identifiables. On note en cours de réactions une coloration orange ([6]) que l'on peut éliminer par addition de faibles quantités d'acide perchlorique. Dans ces conditions après évaporation du solvant et extraction à l'éther, le spectre infrarouge de l'huile brute obtenue montre la présence de vibrations OH et C=O.

Par chromatographie sur gel de silice (éluant : chloroforme) nous avons isolé le pinacol I : [di-(thénoyl-2) -2,3 diol -2,3 butane] F 118°C, ν_{OH} 3 540 cm^{-1} ainsi que la cétone transposée II de ce pinacol. (F 30°C, $\nu_{C=O}$ 1 709 cm^{-1}) caractérisée par son oxime.

Des réductions préparatives effectuées sur les vagues V_3 et V_4 obtenues en présence d'acide benzoïque ou d'acide acétique nous ont conduits au pinacol (Rdt 70 %) avec quelques traces de cétone transposée.

I

II

INTERPRÉTATIONS DES RÉSULTATS. — Conformément au schéma classique de la réduction du carbonyle en milieu aprotique la première vague V_1 correspond à

(a)

tandis que la vague V_2 serait la réduction du radical anion (*a*) en dianon correspondant.

L'addition de donneurs de protons a des effets différents selon la nature de ceux-ci.

L'acide perchlorique, qui est un acide fort, protone rapidement le radical anion (*a*) selon

La dimérisation du radical neutre obtenu conduit au pinacol, avec possibilité d'une transposition pinacolique.

Les vagues obtenues en présence de donneurs de protons, qui agissent sous forme moléculaire, sont dues à la réduction des complexes formés par liaison hydrogène entre l'acide faible et la substance électroactive :

(Th CH_3—$\dot{C}$—O...H...A)$^{\ominus}$ dans le cas du phénol;

(Th CH_3—C—O...H...A) dans le cas de l'acide acétique et de l'acide benzoïque.

(*) Séance du 13 mai 1974.

(1) N. D. HEINDEL, *J. Heterocyclic Chem.*, 3, 1966, p. 379.
(2) M. HEBERT, *Diplôme d'Ingénieur du CNAM*, Session 1970-1971 (Centre de Rouen).
(3) C. CAULLET, J. M. BESSIN et J. C. BODART, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 1848.
(4) E. V. KRUKOFF et A. P. TOMILOFF, *Electrokhimiya*, 5, 1969, p. 869.
(5) J. SIMONET et MORENAS, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 42.
(6) L. NADJO et J. M. SAVEANT, *J. Electroanal. Chem.*, 30, 1971, p. 41.

Groupe de Recherche de l'Institut Scientifique de Haute-Normandie,
Laboratoire de Chimie analytique,
B. P. n° 8,
76130 *Mont-Saint-Aignan.*

CHIMIE DES SOLIDES. — *Action du diméthylsulfoxyde sur un hydroxyde de nickel à organisation cristalline imparfaite.* Note (*) de MM. **Sylvain Le Bihan** et **Michel Figlarz**, transmise par M. Louis Néel.

On étudie l'action du diméthylsulfoxyde sur un hydroxyde de nickel à organisation cristalline imparfaite contenant de l'eau interlamellaire dont une partie est mobile. Selon la température, on obtient soit le remplacement de l'eau interlamellaire par le DMSO, soit simplement son élimination. Les seules modifications observées sont dans le premier cas un écartement des feuillets hydroxyde, dans le second un rapprochement. Lorsque le DMSO contient de l'eau, on observe la formation de $Ni(OH)_2$ cristallisé comme dans l'eau pure.

INTRODUCTION. — Dans le cadre général d'un travail relatif à la structure et aux propriétés d'un hydroxyde de nickel à organisation cristalline imparfaite, nous exposons ici les résultats d'une étude concernant l'action du diméthylsulfoxyde sur cet hydroxyde.

Cet hydroxyde, qualifié de turbostratique, a été décrit dans des publications antérieures [(1) à (5)]. Il est constitué d'empilements de feuillets bidimensionnels $Ni(OH)_2$, parallèles, équidistants et désorientés les uns par rapport aux autres (1). Ces feuillets sont séparés par une couche d'eau (2). Une partie de cette eau intercalaire est mobile, elle peut être éliminée par chauffage à 150°C sans modification du caractère turbostratique du composé; seule la distance interlamellaire est modifiée, elle passe alors de 8,5 à 7 Å (3). Rappelons qu'à la surface des empilements on trouve des ions nitrate adsorbés, en faible quantité (2). Mis en suspension dans l'eau pure, l'hydroxyde de nickel turbostratique se transforme en hydroxyde de nickel cristallisé $Ni(OH)_2$ (4).

Le comportement d'autres structures lamellaires, en particulier celui des argiles, nous a conduits à étudier comment la couche interlamellaire de l'hydroxyde de nickel turbostratique pouvait réagir avec un autre composé. Le fait que cette couche soit formée d'eau nous a amenés à choisir comme réactif le diméthylsulfoxyde (DMSO). En effet ce composé organique est à la fois très avide d'eau et présente d'autre part des propriétés voisines de celles de l'eau. On peut donc prévoir une interaction plus ou moins importante, DMSO-eau intercalaire, suivant les conditions de réaction.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX. — L'hydroxyde utilisé est un hydroxyde avec eau intercalaire mobile. Cet hydroxyde est mis en suspension dans le DMSO et chauffé au reflux dans les conditions suivantes :

(*a*) DMSO pur chauffé au reflux à la pression atmosphérique (la température de traitement est alors 189°C);

(*b*) DMSO pur chauffé au reflux sous une pression d'environ 25 mmHg (la température de traitement est abaissée à 115°C);

(*c*) DMSO contenant de petites quantités d'eau, chauffé au reflux à la pression atmosphérique.

La durée des traitements a été de 4 h. Après lavage et séchage des échantillons à la température ambiante, les produits sont caractérisés à l'aide de la diffraction des rayons X, de la spectrométrie d'absorption infrarouge, de la microscopie et microdiffraction électroniques.

Les résultats obtenus sont les suivants.

1° *Action du DMSO pur à* 189°C. — Le diagramme de diffraction des rayons X du composé ainsi obtenu présente ([5]) d'une part des raies larges et peu intenses situées au voisinage de celles qui caractérisent l'oxyde NiO, d'autre part des bandes *h k* correspondant à celle de l'hydroxyde de nickel turbostratique de départ et une raie relativement intense à laquelle est associée une distance interréticulaire de 4,7 Å voisine de $(d_{001})_{Ni(OH)_2} = 4,6$ Å.

Le spectre d'absorption infrarouge ressemble beaucoup à celui de l'hydroxyde turbostratique de départ ([2]). Il s'en différencie par l'apparition d'une bande à 3 640 cm^{-1} caractéristique de groupements OH libres, par l'affaiblissement des bandes des nitrates adsorbés et par l'apparition des bandes du DMSO avec une faible intensité. Il faut de plus noter l'atténuation des bandes caractéristiques des groupements OH et leur déplacement vers les plus faibles nombres d'onde ([5]).

Examiné au microscope électronique, l'échantillon se présente sous forme de voiles minces froissés analogues à ceux caractérisant le matériau de départ ([4]).

2° *Action du DMSO à* 115°C. — Le composé obtenu donne un diagramme de diffraction X identique à celui du matériau de départ sauf en ce qui concerne la position de la raie 001. Cette réflexion se trouve en effet déplacée vers les petits angles et il lui correspond une distance interréticulaire de 9,2 Å contre 8,5 Å pour l'hydroxyde turbostratique de départ.

Le spectre d'absortion infrarouge obtenu avec ce composé est encore semblable au précédent mais les bandes d'absorption du DMSO sont ici beaucoup plus intenses ([5]).

3° *Action du DMSO contenant de petites quantités d'eau.* — Le produit de la réaction conduit à un diagramme de diffraction X identique à celui de l'hydroxyde de nickel cristallisé $Ni(OH)_2$, on observe toutefois que les raies sont dissymétriques. La taille moyenne des cristallites de l'échantillon étudié est très voisine de celle du matériau de départ soit 5 à 6 feuillets de 100 Å de diamètre en moyenne.

Si le DMSO contient une plus grande quantité d'eau, on obtient le même produit de réaction mais les raies de diffraction sont beaucoup plus fines.

Les spectres d'absorption infrarouge réalisés sur ces échantillons correspondent bien à $Ni(OH)_2$ cristallisé; ils présentent de plus les bandes caractéristiques de l'eau et du DMSO adsorbés.

Les clichés de miscroscopie électronique montrent que les échantillons sont constitués de particules à habitus hexagonal le plus souvent; ces plaquettes hexagonales ont une taille de plusieurs milliers d'angströms et sont monocristallines.

Discussion. — L'action du DMSO pur à 189°C conduit à un hydroxyde de nickel à organisation cristalline imparfaite mais avec une distance interlamellaire très voisine de celle de $Ni(OH_2)$. Le DMSO permet donc, dans ces conditions, l'élimination totale de la couche d'eau intercalaire avec maintien de la structure (turbostratique) et de l'habitus (voiles minces froissés) du matériau de départ. Il y a départ de l'eau intercalaire et rapprochement des plans hydroxyde qui restent toutefois désorientés comme dans l'hydroxyde turbostratique de départ. A côté de cet effet principal il existe une réaction secondaire, la déshydroxylation de l'hydroxyde, qui donne de l'oxyde NiO en petite quantité. Il faut souligner que ces résultats concernent l'hydroxyde turbostratique dont une partie de l'eau intercalaire est mobile. En l'absence de cette fraction d'eau mobile, c'est la réaction secon-

daire qui devient prépondérante; en effet, traité dans les mêmes conditions avec le DMSO, un hydroxyde turbostratique préalablement chauffé à 150°C conduira uniquement à l'oxyde NiO.

L'abaissement de la température de réaction à 115°C modère la réaction. A cette température il y a seulement échange entre l'eau intercalaire et le DMSO qui pénètre entre les feuillets. Cet échange a pour effet d'augmenter la distance interlamellaire sans modifier pour autant l'organisation cristalline imparfaite. Dans ce cas, la formation de NiO n'est plus observée.

Enfin si le DMSO contient de l'eau, il se produit une réaction tout à fait différente qui conduit à l'hydroxyde de nickel cristallisé $Ni(OH)_2$. Cette réaction est analogue à celle que l'on observe dans l'eau pure [4] avec un processus réactionnel identique. La réaction s'effectue suivant un mécanisme de germination et croissance à partie de la solution. La croissance de $Ni(OH)_2$ est facilitée quand la teneur en eau du DMSO croît comme le montre l'augmentation parallèle de la taille des cristallites de $Ni(OH)_2$.

Il faut noter dans tous les cas la présence d'espèces adsorbées à la surface des échantillons : DMSO, eau et même ions nitrate bien que le DMSO soit un remarquable solvant de ces ions.

CONCLUSION. — Nous avons mis en évidence une interaction plus ou moins forte, suivant les conditions de réaction, entre le diméthylsulfoxyde et l'eau interlamellaire d'un hydroxyde de nickel turbostratique.

Avec le DMSO pur, suivant la température, on observe soit l'élimination de l'eau interlamellaire et le rapprochement des feuillets hydroxyde, soit l'échange de cette eau par le DMSO avec écartement des feuillets; dans les deux cas, la structure turbostratique du matériau de départ est conservée. Ces réactions ne se produisent que si une partie de l'eau interlamellaire est mobile; en son absence le DMSO réagit pour donner de l'oxyde NiO.

Avec le DMSO contenant de l'eau, le comportement de l'hydroxyde turbostratique est du même type que dans l'eau pure et on oberve la formation de $Ni(OH)_2$ cristallisé; la teneur en eau du DMSO influence la plus ou moins bonne cristallinité de $Ni(OH)_2$.

(*) Séance du 20 mai 1974.

(1) S. LE BIHAN, J. GUENOT et M. FIGLARZ, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 2131.
(2) M. FIGLARZ et S. LE BIHAN, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 580.
(3) S. LE BIHAN et M. FIGLARZ, *Thermochim. Acta*, 6, 1973, p. 319.
(4) S. LE BIHAN et M. FIGLARZ, *J. Cryst. Growth*, 13-14, 1972, p. 458.
(5) S. LE BIHAN, *Thèse*, Université Paris VI, 1974, [CNRS, AO 9424].

Laboratoire de Chimie des Solides,
Université Paris VI,
4, *place Jussieu,*
75230 *Paris-Cedex* 05;

et

Laboratoire de Chimie
des Solides pulvérulents,
Université de Picardie,
33, *rue Saint-Leu,*
80039 *Amiens.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Diagramme de phases du système indium-sélénium.*

Note (*) de Mme **Anna Likforman** et Mlle **Micheline Guittard**, présentée par M. Georges Chaudron.

Description des six phases : In_2Se_3 se présentant sous deux formes hexagonales, In_5Se_7 cubique, In_6Se_7 monoclinique, InSe rhomboédrique et In_4Se_3 orthorhombique. Seul In_2Se_3 est congruent, et les quatre autres phases présentent des décompositions péritectiques. Deux zones de démixtion liquide-liquide existent. Les deux eutectiques sont dégénérés au niveau de l'indium et du sélénium.

Le diagramme de phases du système In-Se contient, en dehors des trois composés In_2Se_3, In_5Se_7, et In_6Se_7 que nous avons étudiés dans une Note précédente ([1]), les deux composés InSe et In_4Se_3 qui ont les caractéristiques structurales suivantes :

InSe. — Ce composé a d'abord été décrit par Schubert et coll. ([4]) avec une maille rhomboédrique, de paramètres (en notation hexagonale) : $a = 4{,}023$ Å et $c = 25{,}05$ Å, $Z = 6$. Puis Semiletov ([5]) par diffraction d'électrons sur films préparés par vaporisation sous vide, lui attribue un réseau hexagonal ($a = 4{,}05$ Å et $c = 16{,}93$ Å, $Z = 4$) et décrit une structure isotype de GaSe.

Nous avons entrepris l'étude structurale de ce composé à l'aide d'un monocristal. Son réseau est rhomboédrique R 3 *m*, et de paramètres (en notation hexagonale) $a = 4{,}00$ Å et $c = 24{,}85$ Å, $Z = 6$. Nous décrirons prochainement sa structure. Parmi les nombreux monocristaux prélevés dans diverses préparations nous n'avons jamais rencontré d'échantillons hexagonaux. Il est probable que la structure hexagonale résulte des conditions très particulières auxquelles Semiletov a eu recours pour préparer les films minces. Les diagrammes Debye et Scherrer de InSe sont caractérisés par la présence de raies larges et floues d'indices 1 0 *l*, à côté de raies fines. La cuisson prolongée à diverses températures suivie de trempe n'améliore pas la qualité des diagrammes. Il est probable que le réseau présente des défauts d'empilement dans la succession des couches d'atomes le long de l'axe ternaire.

In_4Se_3. — C'est sous la composition In_2Se que ce composé a été décrit pour la première fois ([6]), puis étudié par divers auteurs [([4]), ([7]), ([8])], et qu'enfin sa structure cristalline a été établie par Man et Semiletov ([9]) par diffraction d'électrons sur couches minces. A peu près simultanément, en 1973, l'une d'entre nous ([10]) et Hogg et coll. ([11]) montraient que sa composition réelle est In_4Se_3, et donnaient des descriptions concordantes de sa structure établies par diffraction de rayons X sur des monocristaux. La maille est orthorhombique de paramètres :

$$a = 15{,}30\ \text{Å}, \qquad b = 12{,}18\ \text{Å}, \qquad c = 4{,}05\ \text{Å},\ Z = 4.$$

Le diagramme de phases du système In-Se a été publié par Slavnova et coll. ([8]) et par Slavnova et Eliseev ([7]). Les deux publications diffèrent essentiellement par la congruence ([8]) et la non congruence ([7]) de InSe.

En raison des modifications à apporter à la composition de certaines des phases (In_2Se et In_5Se_6 devenant In_4Se_3 et In_6Se_7), de la présence d'un nouveau composé In_5Se_7 précédemment décrit comme variété de haute température de In_2Se_3, et d'une description nouvelle du polymorphisme de In_2Se_3, nous avons été conduites à étudier le diagramme de phases de ce système. Nous avons opéré par ATD et diffraction de rayons X en chambre de Guinier à température ordinaire et en fonction de la température.

Au niveau de l'indium on observe un eutectique dégénéré à 156°C, puis entre 10 et 43 % d'atomes de sélénium, une zone de démixtion s'appuyant sur un palier monotectique à 520°C. In_4Se_3, InSe et In_6Se_7 présentent des décomposition spéritectiques, respectivement à 550, 600 et 645°C. Nous avons apporté une attention particulière à la région comprise

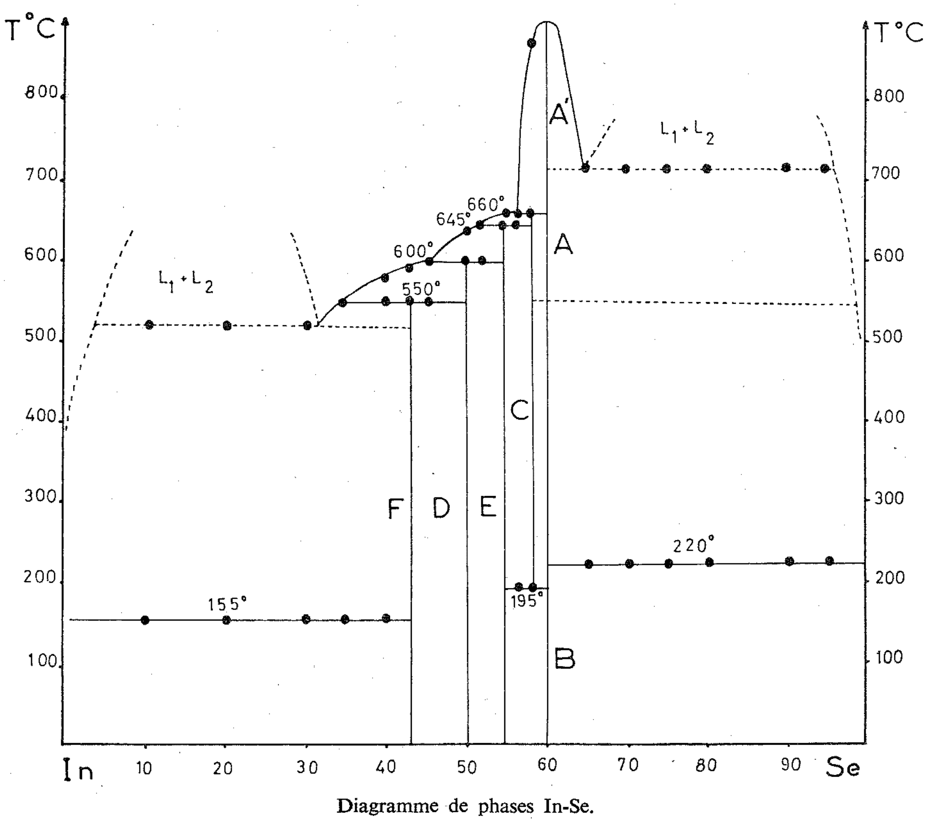


Diagramme de phases In-Se.

A : In_2Se_3 β, B : In_2Se_3 α, C : In_5Se_7, D : InSe, E : In_6Se_7, F : In_4Se_3.

entre 50 et 55 % d'atomes de sélénium, et constaté que la ligne de liquidus s'écarte progressivement de la ligne située à 600°C, ce qui exclut l'existence d'un eutectique dans cette région. Ces composés ne montrent aucune transformation polymorphique, et par ailleurs semblent exactement stœchiométriques. Rappelons que la composition exacte de In_6Se_7, initialement décrite par Slavnova et coll. [(7), (8)] et par Guliev et Medvedeva (12) comme étant In_5Se_6, résulte de la connaissance de sa structure cristalline [Hogg (3)].

Le composé In_5Se_7, initialement décrit par Slavnova et coll. [(7), (8)] comme étant une forme de haute température de In_2Se_3, se décompose de façon péritectique à 660°C. Mais ce composé n'est pas stable à basse température. Un recuit prolongé au-dessous de 200°C le transforme en un mélange de In_2Se_3 α et de In_6Se_7. Ce mélange, examiné par ATD, présente à 198°C un fort phénomène endothermique, correspondant à la formation de In_5Se_7. Ce même mélange, chauffé en chambre de Guinier-Lenné, montre vers 200°C l'apparition du diagramme caractéristique de In_5Se_7 et vers 660°C sa disparition. Lorsque

In_5Se_7 est préparé par trempe depuis des températures comprises entre 200 et 660°C, l'examen métallographique ne révèle qu'une seule phase.

Enfin le composé In_2Se_3 est congruent, sa fusion intervient à 900°C. Il existe sous deux formes cristallines. L'une, α, hexagonale avec $a = 7{,}12$ Å et $c = 19{,}38$ Å, Z = 6, est identique à la forme dite de haute température de Semiletov ([13]). C'est notre variété stable à basse température et nous n'avons pas retrouvé la variété dite de basse température de Semiletov. La seconde forme, β, est hexagonale avec $a = 4{,}025$ Å et $c = 19{,}12$ Å, Z = 2. C'est la variété initialement décrite par Hahn et Frank ([2]), mais non retrouvée dans les diagrammes de phases de Slavnova et coll. [([7]), ([8])]. La transition entre ces deux variétés ne peut être observée par ATD. Nous avons constaté, par l'étude cristallographique d'une série de produits trempés à des températures régulièrement espacées, que cette transition est réversible et qu'elle prend place vers 550°C. Nous avons observé une troisième variété sur quelques monocristaux isolés dans des échantillons obtenus à haute température. La maille est trigonale de type P, avec $a = 4{,}00$ Å et $c = 9{,}56$ Å, Z = 1. Il s'agit vraisemblablement, compte tenu des petites dimensions de cette maille, d'une forme stable aux températures les plus élevées du domaine de stabilité de In_2Se_3.

Enfin dans la région riche en sélénium s'observe une zone de démixtion liquide-liquide située environ entre 58 et 98 % d'atomes de sélénium et présentant un palier monotectique à 720°C. Au niveau du sélénium, on observe un eutectique dégénéré à 220°C.

(*) Séance du 13 mai 1974.

([1]) A. Likforman, D. Messin, M. Guittard et J. Flahaut, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 378.
([2]) H. Hahn et G. Frank, *Naturwissen*, 44, 1957, p. 533.
([3]) J. H. C. Hogg, *Acta Cryst.*, B 27, 1971, p. 1630.
([4]) K. Schubert, K. Dorre et E. Gunzel, *Naturw.*, 41, 1954, p. 448.
([5]) S. A. Semiletov, *Kristallograf.*, 1958, p. 2988.
([6]) W. Klemm et H. U. von Vogel, *Z. anorg. Chem.*, 219, 1934, p. 45.
([7]) G. K. Slavnova et A. A. Eliseev, *Russ. J. Inorg. chem.*, 8, 1963, p. 861.
([8]) G. K. Slavnova, N. P. Luzhnaya et Z. S. Medvedeva, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 8, 1963, p. 622,
([9]) L. I. Man et S. A. Semiletov, *Kristallog.*, 10, 1965, p. 407.
([10]) A. Likforman et J. Étienne, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 1097.
([11]) J. H. C. Hogg, H. H. Sutherland et D. J. Williams, *Acta Cryst.*, B 29, 1973, p. 1590.
([12]) T. N. Guliev et Z. S. Medvedeva, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 10, 1965, p. 829.
([13]) S. A. Semiletov, *Soviet Physica Cryst.*, 5, 1961, p. 673 et 6, 1961, p. 158.

Laboratoire de Chimie minérale structurale,
Laboratoire
associé au C. N. R. S. n° 200,
Université René-Descartes,
Faculté des Sciences pharmaceutiques
et biologiques,
4, avenue de l'Observatoire,
75270 Paris-Cedex 06.

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude par écoulement arrêté de la réaction entre l'ion* 11-*tungstosilicate et l'ion hexaaquocobalt* (II). Note (*) de MM. **Daniel Dauzonne** et **Michel Fournier**, présentée par M. Georges Chaudron.

Un mécanisme par formation d'agrégats d'ions est mis en évidence. La réactivité des isomères du 11-tungstosilicate est comparée.

L'existence de composés mixtes hétéropolyanion atome métallique est maintenant bien établie [(1) à (12)]. L'hypothèse généralement admise pour leur formation est l'addition du cation à la structure de l'anion de la série 11 (ou 2/17) correspondante. Dans tous les cas, la réaction 11-hétéropolyanion métal est trop rapide pour être suivie par les techniques usuelles. La méthode de l'écoulement arrêté (stopped-flow Aminco Morrow) permet de l'étudier dans des conditions particulières. Cette Note rapporte les résultats cinétiques de la réaction entre l'ion 11-tungstosilicate, qui peut exister sous plusieurs formes isomères [(13), (15)] et que l'on notera A, et l'ion hexaaquocobalt (II).

$$\underset{\mathrm{A}(\alpha \text{ ou } \beta_2)}{(\mathrm{SiW_{11}O_{39}})^{8-}} + \underset{(\mathrm{Co})}{\mathrm{Co(H_2O)_6^{2+}}} \rightarrow \underset{\mathrm{P}(\alpha \text{ ou } \beta_2)}{(\mathrm{SiW_{11}O_{39}Co\text{-}OH_2})^{6-}} + 5\,\mathrm{H_2O}.$$

CONDITIONS OPÉRATOIRES. — Dans un milieu de force ionique relativement faible, non complexant du cobalt ($LiNO_3$ 1 M), la réaction est très rapide même à basse température. Un accroissement de concentration du sel de fond diminue la vitesse qui devient alors mesurable ($LiNO_3$ 5 M, 0°C). L'avancement de la réaction est suivi par spectrophotométrie à 375 nm, longueur d'onde pour laquelle seul le produit formé (P) absorbe.

RÉSULTATS. — En faible excès d'un des ions

$$|\mathrm{Co}^{2+}| = 10^{-3}\,\mathrm{M}, \qquad 3.10^{-3}\,\mathrm{M} \leqq |\mathrm{A}| \leqq 16.10^{-3}\,\mathrm{M}$$

ou

$$|\mathrm{A}| = 10^{-3}\,\mathrm{M}, \qquad 3.10^{-3}\,\mathrm{M} \leqq |\mathrm{Co}^{2+}| \leqq 16.10^{-3}\,\mathrm{M},$$

la vitesse d'apparition du produit suit une loi du premier ordre. La variation de la constante de vitesse apparente k_{app} avec la concentration en anion (*fig.* 1 *a* et 1 *b*) ou en cation (*fig.* 1 *c*) montre que k_{app} tend vers une valeur limite. L'étude analytique des courbes 1 *a*, 1 *b* et 1 *c* conduit à une expression de la forme

$$k_{\mathrm{app}} = \frac{\sum^{i} |\mathrm{X}|^{i} k_i \prod^{i} \mathrm{K}_i}{1 + \sum^{i} |\mathrm{X}|^{i} \prod^{i} \mathrm{K}_i},$$

où k_i et K_i sont des constantes et X la concentration initiale de l'ion en excès. Une telle expression est en accord avec le schéma de la figure 2 où interviennent des agrégats d'ions. L'extrapolation à $X \rightarrow \infty$ fournit la valeur de k_i. Dans le cas d'un excès d'anion, un calcul algébrique montre qu'en se limitant à $i = 2$ l'expression proposée permet de tracer

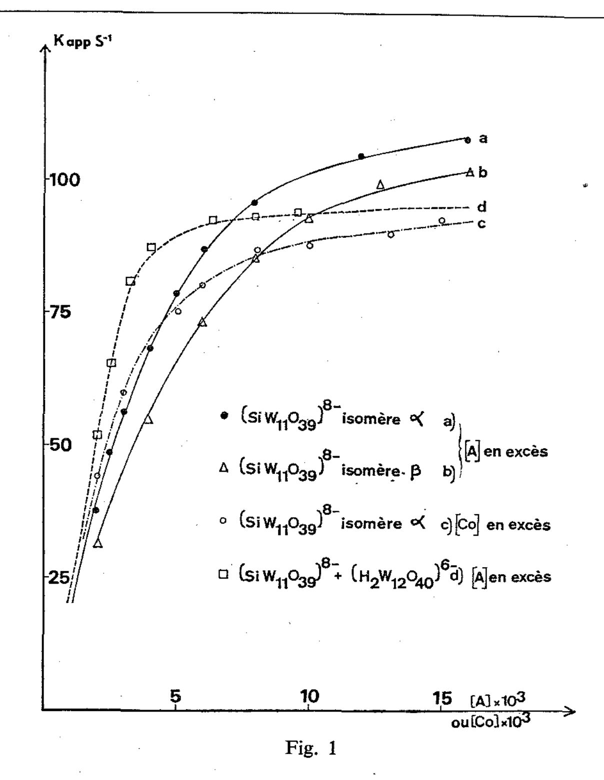


Fig. 1

la courbe (k_{app}) calculée $= f(A)$ en bon accord avec les mesures. Un tel traitement conduit, pour les deux isomères, aux valeurs suivantes :

$$\text{isomère } \alpha \left\{ \begin{array}{l} k_1 = 148\,s^{-1}, \\ k_2 = 112\,s^{-1}, \\ K_1 = 100\,M^{-1}, \\ K_2 = 530\,M^{-1}, \end{array} \right. \qquad \text{isomère } \beta_2 \left\{ \begin{array}{l} k_1 = 163\,s^{-1}, \\ k_2 = 104\,s^{-1}, \\ K_1 = 103\,M^{-1}, \\ K_2 = 165\,M^{-1}, \end{array} \right.$$

Dans le cas où le cation est en excès l'existence d'agrégats plus importants ($i > 3$) doit être supposée et le traitement algébrique n'est plus possible. La mise au point d'un programme approprié est en cours.

Discussion. — Le mécanisme proposé suppose la formation rapide, après mélange, d'associations fortes (agrégats) du type (A { A, Co }) ou (Co { A, Co }) dans lesquelles un cation Co^{2+} (ou un anion A^{8-}) engagé dans une paire { A, Co } peut être entouré d'un ou plusieurs anions A^{8-} (ou cation Co^{2+}). Limités à des « triplets » dans le cas d'un excès d'anion ces agrégats peuvent être plus importants en excès de cation. Des associations de ce type ont déjà été mises en évidence par Hughes et Tobe ([14]) en solvant non aqueux et la vitesse limite interprétée comme le résultat d'un prééquilibre d'association en solution. Ces agrégats « intimes » peuvent être considérés comme des espèces dans lesquelles un ou plusieurs anions (ou cations) occupent des positions de la couche de solvatation. La valeur des constantes K_1 et K_2 justifie qu'en présence de A en excès

la concentration de Co^{2+} libre soit faible et négligeable devant A non combiné. Pour les deux isomères la constante K_1 de formation de la paire est la même; par contre la formation d'un triplet est trois fois moins probable pour l'isomère β_2. Les constantes d'évolution des agrégats (k_1, k_2) sont voisines pour les deux isomères, la paire étant plus réactive que le triplet. Si l'on suppose que le phénomène qui impose la vitesse est le départ d'une molécule d'eau de la sphère de coordination du cobalt engagé dans l'agrégat (SN_1 paire ion) on constate que la labilité de la molécule d'eau est fortement influencée par le degré d'association. Ainsi dans le cas où le cation est en excès l'existence d'agrégats { A, *i* Co } où $i > 3$ diminue fortement la vitesse limite. L'adjonction, dans le milieu, d'un ion B de charge et de rayon voisins de A dont on vérifie qu'il ne réagit pas avec Co^{2+} (anion métatungstique de charge 6) influe sur la vitesse (*fig.* 1 *d*). En présence de B les agrégats du type { A, Co } A sont concurrencés par d'autres agrégats renfermant B. Toutefois,

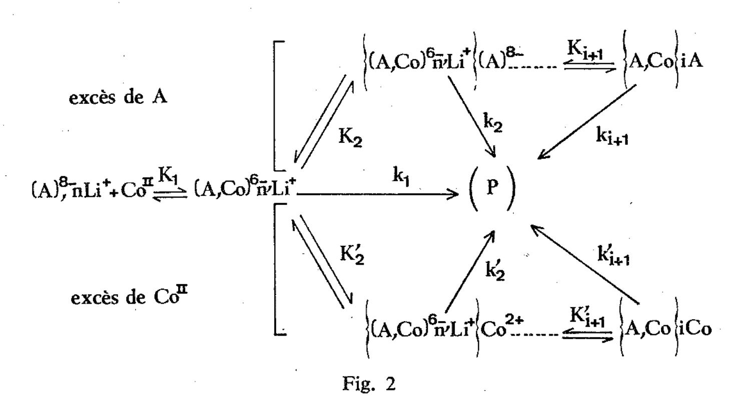


Fig. 2

dans l'approximation d'ions sphériques à répartition de charge uniforme, les effets doivent être faibles car les anions sont volumineux; c'est ce qui est observé. L'influence spécifique des ions du sel de fond peut être négligée devant les associations précédentes comme le prouve l'identité des résultats lorsque $LiNO_3$ est remplacé par LiCl à la même concentration ou lorsqu'on utilise des mélanges $LiNO_3$-$NaNO_3$. En présence d'ions complexants (LiSCN 5 M), le cobalt est sous forme de complexe tétraédrique anionique bleu $Co(SCN)_4^{2-}$; la formation de paires est impossible. La réaction est d'ordre deux, équilibrée; elle est considérablement ralentie [$k = 5\ 10^2\ M^{-1}.s^{-1}$, K (SCN) $= 2\ 10^3\ M^{-1}$, à 14° C] ([16]).

L'existence, comme intermédiaires réactionnels, d'espèces associées lors de la réaction des 11-hétéropolyanions avec les cations des métaux de transition semble un phénomène général. Des constatations analogues ont pu être faites avec les 11-tungstogermanates. Pour préciser la nature des interactions, une étude systématique est en cours. De même, la détermination de la charge effective et du degré de solvatation de l'hétéropolyanion est envisagée dans le but de calculer les énergies d'interaction dans les agrégats.

(*) Séance du 13 mai 1974.

(1) M. Petit et R. Massart, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1860.
(2) G. Tourné et C. Tourné, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 1124.
(3) T. J. R. Weakley et S. A. Malik, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 29, 1967, p. 2935.

(4) S. A. Malik, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 32, 1970, p. 2425.
(5) G. Tourné, C. Tourné, S. A. Malik et T. J. R. Weakley, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 32, 1970, p. 3875.
(6) M. Leyrie, M. Fournier et R. Massart, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1569.
(7) M. Fournier et R. Massart, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 1517.
(8) R. Massart, M. Fournier et P. Souchay, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1805.
(9) M. Fournier, R. Massart et P. Souchay, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 451.
(10) L. C. Baker, V. S. Baker, K. Eriks, M. T. Pope, M. Shibata, O. W. Rollins et J. H. Fang, *J. A. C. S.*, 88, 1966, p. 2329.
(11) A. Tézé et P. Souchay, *Rev. Chim. min.*, 7, 1970, p. 539.
(12) P. Courtin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 2461, 1968, p. 2384 et 1968, p. 1799.
(13) P. Souchay, A. Tézé et G. Hervé, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 1013.
(14) M. L. Hughes et M. N. Tobe, *J. Chem. Soc.*, 1965, p. 1204.
(15) R. Contant, J. M. Fruchart, G. Hervé et A. Tézé, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 199.
(16) M. Fournier et D. Dauzonne, Travail en cours.

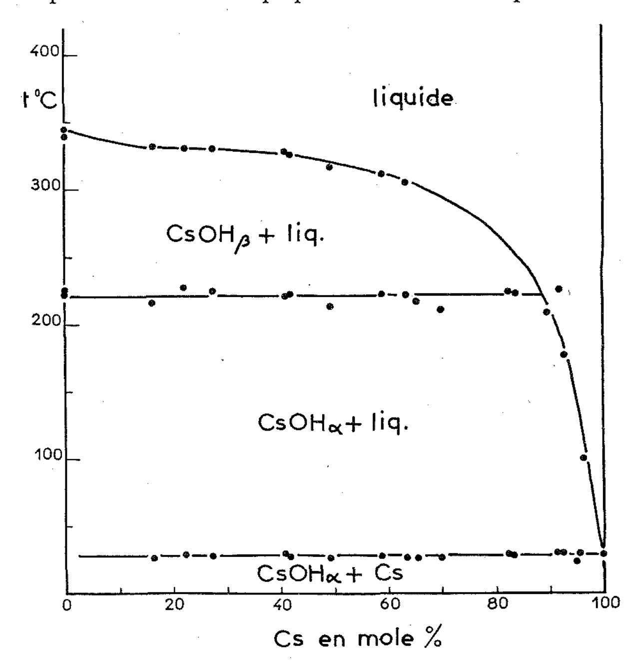
Laboratoire de Chimie IV,
associé au C. N. R. S., n° 146,
Université de Paris VI,
8, *rue Cuvier,*
75005 *Paris.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Le système césium-hydroxyde de césium.*

Note (*) de M. **Philippe Touzain**, transmise par M. Georges Champetier.

Le système Cs-CsOH a été examiné par analyse thermique différentielle. On remarque sur le diagramme de phases que la solubilité de l'hydroxyde dans le métal fondu est assez importante et que la miscibilité des deux liquides Cs et CsOH est totale.

Les diagrammes de phases des systèmes M-MOH (M = métal alcalin) sont connus dans les cas correspondant au sodium [(1) et (2)], au potassium (3) et au rubidium (4). Pour le sodium, par suite des réactions chimiques se produisant entre métal et hydroxyde, le diagramme de phases est assez compliqué. Dans les cas du potassium et du rubidium



pour lesquels ces réactions ne se produisent que faiblement, tout au moins jusqu'aux températures étudiées, les diagrammes sont nettement plus simples. Toutefois, si, pour le rubidium, les deux liquides Rb et RbOH sont miscibles en toutes proportions, il y a démixtion des liquides dans le cas du potassium.

Nous avons entrepris par analyse thermique différentielle de mélanges de césium métal et d'hydroxyde de césium, l'étude du diagramme de phases du système Cs-CsOH inconnu jusqu'à présent.

L'hydroxyde de césium monohydraté (5), CsOH, H_2O est déshydraté en creuset de nickel sous vide selon la méthode employée par Rollet et coll. (6) pour déshydrater les hydroxydes des autres métaux alcalins. La température maximale de traitement est fixée à 300° C, afin que la césine reste toujours à l'état solide sans fondre. L'analyse thermique du produit ainsi obtenu montre que CsOH est exempt de monohydrate. Les mélanges Cs-CsOH

ont été préparés de la même façon que ceux du système Rb-RbOH ([4]) : ils sont homogénéisés par chauffage à 400° C dans des tubes de nickel scellés par une brasure à l'argent. Après refroidissement lent de ces échantillons, l'analyse thermique différentielle de chacun d'entre eux est conduite à l'échauffement avec une vitesse d'environ 10° C mn^{-1}.

L'hydroxyde CsOH anhydre subit une transformation allotropique α-β à 215°C et fond à 346 °C ([7]). Nos essais nous ont donné les résultats suivants : transformation α-β : 220 ± 3° C, fusion : 340± 4° C. C'est une petite quantité de carbonate Cs_2CO_3 (de l'ordre de 2 %) provenant du produit original qui est responsable premièrement de la préfusion de l'hydroxyde CsOH à 340° au lieu de 346° C, deuxièmement de la présence sur la courbe d'A T D de petits pics endothermiques à 282 ± 3° C correspondant à la température de fusion de l'eutectique CsOH-Cs_2CO_3 qui est donnée à 292° C par Ruby ([8]).

Le diagramme de phases du système Cs-CsOH est indiqué sur la figure. On y remarque la solubilité complète des deux liquides ainsi que la forme de la courbe de liquidus qui décroît sans discontinuité de la température de fusion de l'hydroxyde jusqu'à un point eutectique identique en température et composition à celui du césium pur. Par ces faits, il est comparable à la fois au diagramme du système Rb-RbOH ([4]) et à ceux des systèmes césium-halogénure de césium ([9]). Dans la série M-MOH (M = métal alcalin, sodium mis à part) on note que la solubilité de l'hydroxyde dans le métal est, pour une température donnée, croissante dans l'ordre suivant : K, Rb et Cs.

(*) Séance du 27 mai 1974.

([1]) B. A. Shikhov, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 12, 1967, p. 545.
([2]) F. A. Cafasso et K. M. Myles, ANL 7868, 1971, p. 44.
([3]) E. M. Mitkevich et B. A. Shikhov, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 11, 1966, p. 1289.
([4]) Ph. Touzain, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 1583.
([5]) Laboratoire Fluka, A. G. Chemische Fabrik, Suisse.
([6]) A. P. Rollet, R. Cohen-Adad et J. Choucroun, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1959, p. 146.
([7]) A. P. Rollet, R. Cohen-Adad et C. Ferlin, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5580.
([8]) C. Ruby, *Thèse*, 1969, Université de Lyon.
([9]) M. A. Bredig, H. R. Bronstein et W. T. Smith Jr, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 1454.

Institut national Polytechnique
de Grenoble,
Laboratoire d'Adsorption et Réaction de Gaz
sur Solides,
E. R. A. n° 368,
E. N. S. d'Électrochimie et d'Électrométallurgie,
Domaine Universitaire,
B. P. n° 44,
38401 *Saint-Martin d'Hères.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Un oxyde de brome nouveau :* Br_2O_3. Note (*) de MM. **Jean-Louis Pascal**, **André Claude Pavia**, Mme **Jacqueline Potier** et M. **Antoine Potier**, présentée par M. Fernand Gallais.

Cet oxyde est obtenu par décomposition thermique sous vide dynamique de Br_2O_4. La stœchiométrie Br/O = 2/3 est établie par analyse chimique. On met en évidence par analyse vibrationnelle l'existence d'une liaison Br—O—Br mais il est encore difficile de trancher entre les formes OBrOBrO et $BrOBrO_2$.

Si les préparations et les structures des oxydes du chlore sont assez bien connues (1), il n'en est pas de même pour les oxydes du brome. Br_2O et BrO_2 (2) ont été synthétisés dès 1937 et les oxydes $(BrO_3)_x$, $(Br_2O_5)_x$ et $(Br_3O_8)_x$ signalés (3); mais parmi ceux-ci seul $(BrO_3)_x$ semble avoir été isolé (4) et on ne connaît que les structures de Br_2O (5) et BrO_2 (6) déterminées par spectroscopie de vibration respectivement en infrarouge et en Raman. Certains d'entre nous ont montré que ce dernier est le *dimère* Br_2O_4 à liaison centrale Br—Br.

On rend compte ici de la préparation et de la caractérisation par analyse chimique et spectroscopique de l'hémitrioxyde de brome Br_2O_3, jusqu'ici inconnu.

SYNTHÈSE. — Br_2O_3 apparaît comme intermédiaire « stable » dans la décomposition thermique contrôlée, sous vide dynamique (10^{-2} Torr) de Br_2O_4 dont le terme final est Br_2O.

Br_2O_4 est d'abord synthétisé suivant une méthode déjà décrite (7) en ozonisant du brome en solvant « Freon 11 » à −50°C. Après évaporation du freon, c'est un solide jaune orangé collé aux parois du réacteur; la géométrie de ce réacteur est appropriée à l'analyse envisagée. Ce solide est réchauffé lentement ($0{,}4°C.mn^{-1}$) de −50 à −4°C suivant un processus décrit par Schwarz et Wiele (2); cependant, à la différence de ces auteurs, on arrête la décomposition dès qu'apparaissent, dans un piège situé en aval du réacteur et maintenu à −180°C, les premières traces de Br_2O, solide brun. Il reste à ce moment-là, dans le réacteur, à −4°C un solide jaune d'or différent de Br_2O_4 (350 mg d'oxyde ont pu être ainsi préparés).

ANALYSE CHIMIQUE, STŒCHIOMÉTRIE DE L'OXYDE. — Dans ce cas, le réacteur est muni de deux pointes cassables afin de faciliter la mise en solution.

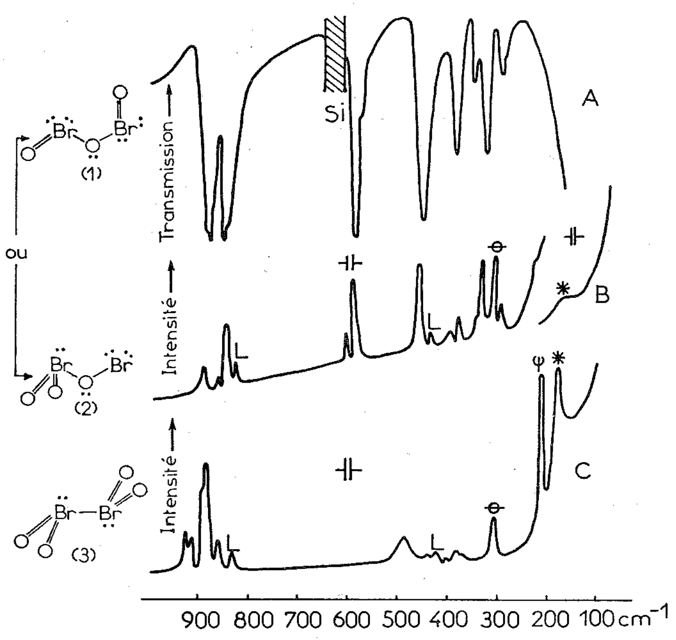
L'analyse de l'oxyde, effectué selon (4), repose sur la réaction

$$Br_nO_m+(2m+n)I^-+2mH^+ \rightarrow nBr^-+(2m+n)/2\,I_2+m\,H_2O.$$

On dissout l'oxyde refroidi à −180°C en cassant les pointes l'une après l'autre dans une solution d'iodure à 1 %, légèrement acidifiée et maintenue à 0°C. L'iode libéré est dosé normalement par du thiosulfate N/100, et le bromure, par potentiométrie à l'aide de nitrate d'argent N/100, l'iodure en excès ayant été préalablement éliminé par des quantités, pratiquement stœchiométriques, de nitrite de sodium en milieu acide à ébullition.

Trois séries de mesures (22 résultats) sur trois préparations différentes ont montré que le rapport moyen oxygène-brome était, avec une probabilité de 95 %, intérieur au domaine $1{,}500 \pm 0{,}025$, ce qui conduit à la stœchiométrie Br_2O_3.

SPECTROSCOPIE DE VIBRATION ET STRUCTURE DE Br_2O_3. — Pour la spectroscopie Raman, Br_2O_3 est synthétisé directement dans un tube de diamètre 7 mm. En fin de préparation celui-ci est scellé sous vide et placé dans un cryostat « Coderg » maintenu à -180°C. Pour l'analyse infrarouge, on laisse déposer l'oxyde sur une face en silicium, placée au



A, spectre infrarouge de Br_2O_3; B, spectre Raman de Br_2O_3; C. spectre Raman de Br_2O_4; ★, laser et fluorescence du verre; L, laser, θ, brome ψ U (Br—Br).

fond d'un réacteur muni d'un rodage « Rotulex » (diamètre 40 mm). La face est ensuite placée dans une cellule infrarouge ([8]) immédiatement refroidie à -180°C; cette opération est effectuée en chambre froide (0°C) dans une boîte à gant « sac » gonflée à l'azote U.

Les appareils utilisés sont : un PH_1 « Coderg » à source laser He-Ne de 50 mW en Raman, et un « Perkin Elmer » 180 en infrarouge.

Les spectres de vibration de Br_2O_3 sont représentés sur la figure, on lui a rapproché le spectre Raman de Br_2O_4.

Aucune vibration n'est observée entre 4 000 et 950 cm^{-1} ce qui est une assurance de l'absence d'humidité. Le fait le plus caractéristique est la présence de bandes intenses entre 450 et 600 cm^{-1}. Elles sont comparables à celles observées pour les liaisons ν (X—O—X) dans Br_2O ([5]), Cl_2O ([1]) et Cl_2O_7 ([1]) : ceci conduit à identifier *un pont Br—O—Br*. Il est par ailleurs impossible de proposer une géométrie à liaison Br—Br du fait de l'absence au voisinage et en-dessous de 300 cm^{-1} de la raie intense caractéristique ([6]). Les bandes et raies situées à 847 et 887 cm^{-1} voisines de celles observées pour Br_2O_4 sont attribuables à des vibrations de valence de groupement BrO terminaux ($Br-O_T$).

L'ensemble de ces faits joint au nombre et à l'intensité des bandes observées permettent d'éliminer d'une part les structures ioniques possibles (Br^+, BrO_3^-; BrO^+, BrO_2^-, ...,) d'autre part les géométries polymères comme celles de As_2O_3, Sb_2O_3 et P_2O_3 et les structures à liaisons Br—Br comparables à celle de N_2O_3 ou encore de l'ion thiosulfate isoélectronique de Br_2O_3. *Il reste donc les structures* (1) *et* (2) *représentées sur la figure.* Elles permettent d'interpréter correctement les spectres obtenus. Les éclatements observés sont dus à des effets isotopiques et (ou) au champ cristallin, le tableau rend compte d'une première attribution.

Infrarouge	Raman	Attributions
280	290	Déformations (*)
285	–	
320	330	
337	337	
381	380	
–	386	
450	450	ν_s (Br—O_p)
–	458	
575	588	ν_{as} (Br—O_p)
585	597	
848	847	ν_s (Br—O_T)
856	861	
880	–	ν_{as} (Br—O_T)
884	887	

(*) Non compris (Br—Op—Br) < 200 cm^{-1}. O_p Oxygène du Pont. O_T Oxygène Terminal.

En faveur de la structure (1) on relève l'éclatement important $\nu_s \leftrightarrow \nu_{as}$ (Br—O_p), *par contre*, l'éclatement de 40 cm^{-1} $\nu_s \leftrightarrow \nu_{as}$ (Br—O_T) est surprenant pour un couplage phase-opposition de phase, toujours voisin de 10 cm^{-1} pour de tels atomes.

En faveur de la structure (2) il faut noter que les fréquences observées pour les vibrations terminales sont comparables à celles de Br_2O_4, *par contre* on s'explique mal pourquoi les vibrations de déformation sont de 100 cm^{-1} plus basses que celles de Br_2O_4 ainsi que l'écart de 100 cm^{-1} entre ν_{as} (Br—O_p) de Br_2O_3 et ν (Br—O) dans $BrOClO_3$ ([9]). Comme argument extérieur on peut invoquer l'existence de $BrOClO_3$ et $ClOClO_3$ ([9]).

Ces divers éléments montrent combien le choix entre les deux géométries est délicat. Si une préférence se dégage en faveur de la forme (2), il est cependant plus honnête de ne pas trancher prématurément. On peut espérer qu'un calcul de champ de force permettra d'opter définitivement.

CONCLUSION. — L'existence de Br_2O_3 n'était pas attendue, cet oxyde n'avait jamais été signalé. Son mode de formation se rapproche de celui de Cl_2O_3 puisqu'il est obtenu à partir de Br_2O_4 comme Cl_2O_3 l'est à partir de ClO_2 ([10]).

Sa stabilité paraît étonnante comparée à celle de Cl_2O_3 qui se décompose dès −45°C. On note par ailleurs que I_2O_3 n'a jamais été isolé et n'existe que sous forme de « motifs » dans des polymères ([11]). Ces faits soulignent une fois de plus les disparités qui existent dans la série des halogènes.

(*) Séance du 20 mai 1974.

(1) M. M. Rochking et G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.*, 42, 1965, p. 1361; D. J. Gardiner, *J. Mol. Spectry.*, 38, 1971, p. 476; J. L. Pascal, A. C. Pavia et J. Potier, *J. Mol. Struct.*, 13, 1972, p. 381; A. C. Pavia, J.-L. Pascal et A. Potier, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1425; A. C. Pavia, J. Roziere et J. Potier, *ibid.*, 273, série C, 1971, p. 781; J. Roziere, J.-L. Pascal et A. Potier, *Spectrochimica Acta*, 29, A, 1973, p. 169.

(2) R. Scharwz et M. Schmeisser, *Ber. Deut. Chem. Ges.*, 70, 1937, p. 1163; R. Schwarz et H. Wiele, *J. prakt. Chemie*, 152, 1939, p. 157.

(3) M. Schmeisser et K. Brandle, *Advance in Inorganic Chemistry and radiochemistry*, Academic Press, 1963, p. 41.

(4) A. Pflugmacher, H. J. Rabben, H. Dahmen, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 279, 1955, p. 313.

(5) C. Campbell, J. P. M. Jones et J. J. Turner, *Chem. Comm.*, 1968, p. 888.

(6) J.-L. Pascal et J. Potier, *Chem. Comm.*, 1973, p. 446.

(7) M. Schmeisser et K. Jorger, *Angew. Chem.*, 71, 1959, p. 523; J.-L. Pascal, A. et J. Potier, Communication assemblée annuelle, Soc. Chim. France, Marseille, mai 1973.

(8) J.-L. Pascal, *Thèse*, Montpellier, 1971.

(9) K. O. Christe, C. J. Schack et E. Curtis, *Inorg. Chem.*, 10, 1971, p. 1589.

(10) E. T. Mc Hale et G. von Elbe, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 2785.

(11) W. E. Dasent et T. C. Waddington, *J. Chem. Soc.*, 1960, p. 3350.

J.-L. P., J. P. et A. P. :

Laboratoire des Acides minéraux,
associé au C. N. R. S., n° 79,
Université des Sciences et Techniques
du Languedoc,
place Eugène-Bataillon,
34060 *Montpellier-Cedex;*

A. C. P. :

Laboratoire de Chimie minérale,
Faculté des Sciences d'Oran,
Oran,
Algérie.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Dérivés tritiés de l'ellipticine.*

Note (*) de MM. **François Le Goffic** et **Alain Gouyette**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Dans le méthanol contenant de l'eau tritiée, les sels (pyridiniums) de l'ellipticine et ses dérivés sont réduits par le borohydrure de sodium tritié. Après les traitements habituels (hydrogénolyse et aromatisation), les produits de départ sont régénérés, avec un bon rendement global, marqués par du tritium sur les carbones 1, 3 et 4.

Le regain d'intérêt manifesté pour les « ellipticines » (**1**) [([1]), ([2])], nous a conduits à rechercher un moyen simple et efficace de marquage radioactif de ces produits en vue de leur étude pharmacocinétique (intercalation dans l'ADN, métabolisme, ...).

R_9, R_{11}, R_5 — **1** → **2** ($N^{(+)}-CH_2C_6H_5$, $X^{(-)}$) → **3** ($N-CH_2C_6H_5$, T, H; $(T = {}^3H)$) → **4** (H(T))

Nous avions pensé utiliser les méthodes de synthèse totale déjà décrites et, en particulier, les deux techniques que nous avons relatées récemment ([3]). L'introduction de la radioactivité avant la dernière étape n'est cependant pas sans présenter d'inconvénients.

Par contre, la réduction des sels de pyridium par un borohydrure alcalin semblait être une solution intéressante à ce problème, l'oxydation des tétrahydroellipticines ne présentant aucune difficulté ([3]).

La séquence de réactions développée est schématisée ci-dessous et peut se généraliser pour marquer n'importe quelle molécule contenant un noyau pyridinique.

Les 6 H-pyrido [4, 3-*b*] carbazoles (**1**) sont traités par un halogénure de benzyle (X = Cl, Br) dans le méthanol ou l'acétone au reflux pour conduire aux sels quaternaires (**2**). Ceux-ci sont réduits, en solution dans un mélange méthanol-eau tritiée [100 µCi/mmole de (**2**)], par le borohydrure de sodium tritié [5 mCi/mmole de (**2**)] pour donner les N_b-benzyl-tétrahydroellipticines (3) identiques à des échantillons authentiques déjà préparés par une autre méthode ([3]). Ces dérivés sont débenzylés, en solution éthanolique acide (acide

chlorhydrique ou acétique), par hydrogénolyse sur charbon palladié. Les tétrahydro-1, 2, 3, 4 6 H-pyrido [4,3-*b*] carbazoles intermédiaires sont alors oxydés en ellipticines (**4**), sur charbon palladié à 10 % et sous atmosphère de gaz carbonique, au reflux de la décaline.

Il est évident que l'activité spécifique des produits obtenus dépend des conditions expérimentales, les données ci-dessus étant fournies à titre indicatif.

Les produits radioactifs ainsi préparés sont décrits dans le tableau ci-dessous :

	1	2 (4)		(4) [(5), (6)]
(*a*)	$R_5 = R_9 = R_{11} = H$	X = Br	Ces sels se décomposent sans fondre à partir de 320°C.	bis-desméthyl-5,11 ellipticine
(*b*)	$R_9 = R_{11} = H$; $R_5 = CH_3$	X = Cl, Br		desméthyl-11 ellipticine
(*c*)	$R_9 = H$; $R_5 = R_{11} = CH_3$	X = Br		ellipticine
(*d*)	$R_9 = OCH_3$; $R_5 = R_{11} = CH_3$	X = Br		méthoxy-9 ellipticine

(*) Séance du 6 mai 1974.

(1) J. B. Le Pecq, C. Gosse, N. Dat-Xuong et C. Paoletti, *Comptes rendus*, 277, série D, 1973, p. 2289.

(2) M. Hayat, G. Mathé, E. Chenu, M.-M. Janot, P. Potier, N. Dat-Xuong, A. Cavé, T. Sevenet, C. Kan-Fan, J. Poisson, J. Miet, J. Le Men, F. Le Goffic, A. Gouyette, A. Ahond, L. K. Dalton et T. A. Connors, *Revue Biomédecine*, 21, 1974, p. 101.

(3) F. Le Goffic, A. Gouyette et A. Ahond, *Tetrahedron*, 29, 1973, p. 3357.

(4) Des échantillons analytiques ont été préparés par chromatographie sur colonne de gel de silice (CH_2Cl_2 : MeOH = 9 : 1).

(5) Identiques aux composés (**1**).

(6) L'incorporation de radioactivité est déterminée à l'aide d'un scintillateur « Intertechnique » SL 31, en déposant une solution de (**4**) sur un carré de papier « Whatman » P 81 qui est introduit dans un flacon contenant 10 ml de liquide scintillateur (1 l de toluène, 5 g de PPO et 100 mg de POPOP).

École Normale Supérieure,
Laboratoire de Bioorganique,
24, *rue Lhomond,*
75231 *Paris-Cedex* 05.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Recherche sur les aminodiazines; comportement du bromure de diméthylamino-1 phénacyl-3 phtalazinium en milieu alcalin* (1). Note (*) de MM. **André Guingant** et **Jean Renault**, présentée par M. Henri Normant.

La diméthylamino-1 phtalazine est quaternarisée par le bromure de phénacyle sur l'atome d'azote en 3. Le sel quaternaire formé engendre, en milieu alcalin, un ylure d'azométhine instable. Celui-ci subit un processus de dimérisation instantané par une cyclo-addition dipolaire de type [3+3]. On a isolé deux dimères diastéréoisomères et établi leurs formules stéréochimiques.

RÉACTION DE LA DIMÉTHYLAMINO-1 PHTALAZINE AVEC LE BROMURE DE PHÉNACYLE. — Cette réaction conduit spécifiquement au bromure de diméthylamino-1 phénacyl-3 phtalazinium I ($C_{18}H_{18}BrN_3O$), F 205°. La comparaison dans le spectre de RMN des déplacements chimiques du proton H_4 dans l'amine de départ ($\delta H_4 = 9,20.10^{-6}$) et dans le sel quaternaire formé ($\delta H_4 = 9,90.10^{-6}$) justifie la structure attribuée à ce dernier, comme nous l'avons précédemment indiqué (2).

COMPORTEMENT DU SEL QUATERNAIRE I EN MILIEU ALCALIN. — Le bromure de diméthylamino-1 phénacyl-3 phtalazinium I est susceptible d'engendrer, en milieu alcalin, l'ylure d'azométhyne II. Des ylures analogues obtenus par R. Huisgen et coll. (3) peuvent quelquefois être isolés mais le plus souvent ils subissent un processus de dimérisation. Deux modes de dimérisation ont été reconnus. Le plus fréquemment l'ylure d'azométhine se dimérise par une cyclo-addition dipolaire de type [3 + 3] (4). Récemment un second mode de doublement a été mis en évidence à partir des bromures de phénacyl-2 et méthyl-1 phénacyl-3 phtalaziniums : l'ylure d'azométhine engendre un carbène qui évolue vers le dimère à double liaison éthylénique IV ($R = H, CH_3$) [(5), (6)].

DIMÉRISATION DE L'YLURE II EN SOLUTION CHLOROFORMIQUE. — Le sel d'ammonium quaternaire I chauffé dans le chloroforme à reflux en présence de triéthylamine livre un produit solide jaune ($(C_{18}H_{17}H_3O)_n$), F 270-272° qui est soumis à l'analyse spectrale.

Dans le spectre de RMN ($CDCl_3$), les protons non aromatiques et non méthyliques constituent un système AB ($\delta_A = 5.10^{-6}$, $\delta_B = 5,25.10^{-6}$, $J_{A,B} = 10$ Hz, $\varphi = \Delta\nu/|J| = 0,95$). Cette observation écarte le dimère IV ($R = N(CH_3)_2$) (5) mais est en accord avec la di-diméthylamino-2. 10 dibenzoyl-8.16 pipérazino- [2.1-*a*] [5.4-*a*] bis phtalazine III. Dans le spectre de masse le pic moléculaire à *m/e* 582 montre que le produit isolé est un dimère. Sa composition élémentaire est $C_{36}H_{34}N_6O_2$. Le processus de fragmentation est fondamentalement différent de celui du produit IV ($R = H$) et est en parfait accord avec la structure III. Les pics principaux sont à *m/e* 582, 409, 304 (pic de base), 173, 105. Nous publierons ultérieurement les schémas de fragmentation.

DIMÉRISATION DE L'YLURE II EN SOLUTION TOLUÉNIQUE. — Le sel quaternaire I au contact de la triéthylamine dans le toluène à reflux se transforme en un produit solide jaunâtre ($(C_{18}H_{17}N_3O)_n$), F 314-316°. La composition élémentaire indique que, comme en solution chloroformique, le sel quaternaire a perdu une molécule d'acide bromhydrique et formé l'ylure II. L'analyse spectroscopique démontre que celui-ci subit, ici encore, un processus de dimérisation par une cycloaddition dipolaire de type [3 + 3].

La partie du spectre de RMN ($CDCl_3$) correspondant aux protons non aromatiques et non méthyliques se compose de deux doublets (système AB : $\delta_A = 4,66.10^{-6}$, $\delta_B = 5,18.10^{-6}$, $J_{A,B} = 10$ Hz, $\varphi = \Delta\nu/|J| = 3$).

(I) $N(C_2H_5)_3$ (II)

(IV) III et III bis

S_1 S_2 S_3 S_4

o –CO–Ph

• C_{4a}

Stéréoisomères	Jonctions		Symétrie
S_1	ee	ee	oui
S_2	ee	ae	non
S_3	ae	ee	non
S_4	ae	ae	oui

Dans le spectre de masse le pic moléculaire est situé à *m/e* 582. Comme III, le produit formé ici, que nous appellerons III *bis*, est un dimère ($C_{36}H_{34}N_6O_2$). De plus le mode de fragmentation principal de III *bis* est le même que celui de III. Il apparaît donc que les dimères III et III *bis* sont stéréoisomères et plus précisément diastéréoisomères.

Une cycloaddition dipolaire de type [3 + 3] entre deux molécules d'ylure d'azométhine II est susceptible de conduire à un grand nombre de dimères « tête-à-queue » stéréoisomères puisque les atomes du cycle pipérazinique central sont tous asymétriques.

STÉRÉOCHIMIE DES DIMÈRES III ET III *bis*. — On relève uniquement des groupes de protons équivalents dans les spectres de RMN. Les deux dimères ont donc une symétrie de constitution. Les constantes de couplage, $J_{A,B}$, ont des valeurs identiques de 10 Hz dans les deux produits de cycloaddition. Il en résulte que les protons vicinaux H_A et H_B sont diaxaux dans un cycle pipérazinique chaise. Ces observations suffisent pour établir la stéréochimie des dimères III et III *bis*. Il existe quatre stéréoisomères S_1, S_2, S_3, S_4 dans lesquels le cycle pipérazinique est chaise et les protons H_A et H_B sont diaxiaux et qui diffèrent entre eux par les configurations relatives des atomes d'azote du cycle pipérazinique. Ces stéréoisomères possèderont une symétrie moléculaire si les jonctions entre cycles pipéraziniques et dihydro-3, 4 phtalazinique engagent des liaisons de même type. Les stéréoisomères S_2 et S_3 ne répondent pas à cette condition puisque l'on a, d'une part, une jonction axiale-équatoriale et, de l'autre, une jonction différente équatoriale-équatoriale. On en déduit que les produits de cycloaddition isolés correspondent aux stéréoisomères S_1 et S_4. Ceux-ci possèdent un centre de symétrie qui est le centre du cycle pipérazinique. Ils sont les plus stables de tous les stéréoisomères possibles (symétrie, cycle pipérazinique chaise, groupements benzoyle équatoriaux.)

Il nous a été impossible de préciser à quel composé correspond S_1 et S_4, en particulier parce qu'il est impossible sur le spectre de RMN de savoir sûrement quel est le doublet correspondant au signal de H_A ou de H_B.

(*) Séance du 22 avril 1974.

(1) Le premier mémoire de cette série est référencié en (2).

(2) A. GUINGANT et J. RENAULT, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 705.

(3) R. HUISGEN, R. GRASHEY et E. STEINGRUBER, *Tetrahedron Letters*, 1963, p. 1441.

(4) (*a*) M. PETROVANU, A. SAUCIUC, I. GABE et I. ZUGRĂVESCU, *Rev. roumaine Chim.*, 14, 1969, p. 1153. (*b*) M. PETROVANU, E. STEFĂNESCU, et I. DRUTĂ, *Rev. roumaine Chim.*, 16, 1971, p. 1107.

(5) M. CAPROSU, M. PETROVANU, I. DRUTĂ et I. ZUGRĂVESCU, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 1834.

(6) A. SAUCIUC, I. DRUTĂ et M. PETROVANU, *Rev. roumaine Chim.*, 16, 1971, p. 1789.

Laboratoire de Chimie organique,
Faculté des Sciences pharmaceutiques
et biologiques,
4, *avenue de l'Observatoire,*
75270 *Paris-Cedex* 06.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réaction du tétraméthyltitane avec les sulfures de phosphines.*
Note (*) de M. **François Mathey**, présentée par M. Henri Normant.

Le tétraméthyltitane réagit à sa température de décomposition (environ 0°C) avec les sulfures de phosphines en provoquant une désulfuration partielle. Le rendement de cette désulfuration est fortement affecté par des facteurs angulaires (angles $\widehat{CPC}$) et devient très élevé dans le cas des sulfures de phospholes.

Au cours de nos études sur la réduction du sulfure de phényl-1 diméthyl-3.4 phosphole monomère [([1]), ([2])] nous avons découvert que $TiMe_4$ était un agent de réduction sélectif et efficace pour ce type de composés.

Il suffit de mélanger à —70° C des solutions équimoléculaires de $TiMe_4$ dans l'éther ([3]) et de sulfure de phosphole dans le THF et de laisser revenir le mélange à + 20° C en agitant sous argon. Après 10 h, on filtre le précipité noir et on distille le filtrat ou on le traite par ICH_3. Suivant ce procédé, nous avons fait réagir une série de sulfures de phosphines avec $TiMe_4$. Les résultats sont consignés dans le tableau.

Essai n°	Sulfure de phosphine	Rapport molaire $TiMe_4/P{=}S$	Rendement de la réduction (*)
1	Bu_3PS	1	∿0
2	Ph_3PS	1	18
3	Ph—P(=S) (phospholène, Me, Me)	1	23
4	Ph—P(=S) (phosphole, Me, Me)	1	75
5	Ph_3PS + Ph—P(=S) (phospholène, Me, Me)	1/(1+1)	6+10
6	Ph—P(=S) (phospholène, Me, Me) + Ph—P(=S) (phosphole, Me, Me)	1/(1+1)	0+73

(*) Rendement après quaternarisation par ICH_3. La composition des sels de phosphonium est établie par RMN du proton.

Il est clair que des facteurs électroniques affectent le rendement de la réduction (essais n° 1 et 2) mais il est impossible d'expliquer ainsi pourquoi le sulfure de phospholène est plus facilement réduit que Ph_3PS (essais n° 2, 3 et 5). La seule raison possible réside dans la contrainte cyclique du noyau phospholène : $\widehat{CPC} \simeq 94°$ ([4]).

Comme il semble maintenant bien établi que les phospholes ne sont pas aromatiques dans leur état fondamental non plan (5), la même raison est probablement également responsable de l'extraordinaire réductibilité du sulfure de phosphole : $\widehat{CPC} \simeq 90°$ (6).

Deux explications peuvent être proposées :

1° L'angle moyen $\widehat{CPC}$ est plus élevé dans les sulfures de phosphines acycliques [$\sim$ 106° (7)] que dans les phosphines acycliques elles-mêmes [$\sim$ 101° (8)]. Aussi la contrainte angulaire est réduite quand on passe d'un sulfure de phosphine cyclique sous tension à la phosphine cyclique correspondante.

2° Dans l'état de transition, le phosphore est pentacoordinné et la tension du cycle est supprimée dans la position apicale-équatoriale.

D'un autre côté il est clair expérimentalement que la réduction se produit durant la décomposition de $TiMe_4$ vers 0° C. Ni $TiMe_4$, ni les espèces mal définies résultant de sa décomposition ne sont par eux-mêmes capables de réduire les sulfures de phosphines. Le mécanisme précis de la décomposition de $TiMe_4$ étant certainement très complexe et encore imparfaitement établi (9) il n'est évidemment pas possible d'expliciter la façon dont le sulfure de phosphine interfère avec cette décomposition.

Nous pouvons simplement remarquer que ces expériences démontrent une fois de plus l'unicité du comportement du noyau phosphole (10).

(*) Séance du 27 mai 1974.

(1) Pour la synthèse de ce sulfure *voir* F. Mathey et R. Mankowski-Favelier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 4433.

(2) La réduction des sulfures de phospholes pose des problèmes délicats dus à la réactivité du système diénique et à la fragilité du cycle (rupture facile des liaisons P—C).

(3) $TiMe_4$ est préparé *in situ* à partir de $TiCl_4$ et de MeMgBr à —70°C : K. Clauss et C. Beerman, *Angew. Chem.*, 71, 1959, p. 627.

(4) A. T. Mc Phail, R. C. Komson, J. F. Engel et L. D. Quin, *J. Chem. Soc.*, Dalton, 1972, p. 874.

(5) W. Schäfer, A. Schweig, G. Märkl, H. Hauptmann et F. Mathey, *Angew. Chem.*, Internat. Ed., 12, 1973, p. 145.

(6) P. Coggon, J. F. Engel, A. T. Mc Phail et L. D. Quin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 1970, p. 5779.

(7) Dans le sulfure de tricyclopropylphosphine, $\widehat{CPC} = 105°$: B. J. Bowen, *Thèse*, Université du Texas, Austin, 1969; Dans Et_3PS, $\widehat{CPC} = 107°$: M. Van Meerssche et A. Leonard, *Acta Cryst.*, 12, 1959, p. 1053.

(8) Dans Me_3P, $\widehat{CPC} = 99°$: P. S. Bryan et R. L. Kuczkowski, *J. Chem. Phys.*, 55, 1971, p. 3049; Dans Ph_3P, $\widehat{CPC} = 103°$: J. J. Daly, *J. Chem. Soc.*, 1964, p. 3799.

(9) F. S. d'Yachkovskii et N. E. Khrushch, *Zh. Obshch. Khim.*, 41, 1971, p. 1779.

(10) Il est intéressant de comparer ces résultats avec les essais de déquaternarisation de Mislow : W. B. Farnham et K. Mislow, *Chem. Commun.*, 1972, p. 469.

Institut national de Recherche chimique appliquée,
91710 *Vert-le-Petit.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

SPECTROCHIMIE. — *Sur quelques particularités du spectre de Résonance Paramagnétique Électronique du carbène anthronylidène.* Note (*) de MM. **Pascal Devolder** et **Pierre Goudmand**, transmise par M. Jean Barriol.

Lors d'une étude du carbène par Résonance Paramagnétique Électronique (RPE), on remarque l'existence d'une dépendance du spectre RPE avec la température et avec la nature de la matrice [1]. Une observation systématique de ces phénomènes, rapportée ici, permet d'expliquer ces particularités par une perturbation de la géométrie du carbène propre à chaque matrice, l'ampleur de cette perturbation diminuant par élévation de température.

1. Introduction. — Le diradical carbène anthronylidène (II) a été postulé comme espèce chimique primaire dans la photolyse et la thermolyse de la diazoanthrone (I) [12].

O
N_2
hν

diazoanthrone (I) carbène anthronylidène (II)

Il nous a semblé intéressant d'étudier le carbène anthronylidène (II) par Résonance Paramagnétique Électronique (RPE). En raison de sa très forte réactivité, ce carbène n'a pas pu être décelé par photolyse par éclairs [13] ou par RPE à la température ambiante. Par contre, (II) est mis en évidence par irradiation de (I) à basse température dans la cavité du spectromètre RPE :

— soit à l'état pur : matrice mère de (I);

— soit en solution dans un verre : éthanol, benzophénone, toluène;

— soit en solution dans un échantillon polycristallin : fluorénone, anthraquinone.

Dans tous les cas, le spectre RPE obtenu (*fig.* 1), caractéristique du carbène anthronylidène (II) dans son état triplet fondamental, peut être décrit par l'hamiltonien bien connu suivant [par exemple [11]] :

$$H = g\beta\vec{H}_0.\vec{S} + D\left(Sz^2 - \frac{S^2}{3}\right) + E(Sx^2 - Sy^2),$$

avec

$$|D| \simeq 0{,}366\ \text{cm}^{-1}, \qquad |E| \simeq 0{,}0176\ \text{cm}^{-1}.$$

Le spectre RPE de (II) présente dans certaines matrices des particularités de deux ordres :

— d'une part l'existence d'une structure fine dans la raie à bas champ (Z_1) et dans la raie à double quanta (H_{dq});

— d'autre part un déplacement de la raie Z_1 vers les bas champs par élévation de température.

Ce travail consiste en une étude systématique de ces particularités dans le but de leur interprétation.

2. STRUCTURE FINE. — La présence de plusieurs composantes dans la raie Z_1 est observée dans les cas suivants : matrice mère de (I) (*fig.* 1), fluorénone, éthanol. Une interprétation possible réside en l'existence des plusieurs valeurs de D. Par exemple, dans le cas de la matrice mère de (I) à 83 K, on peut associer la valeur $|D| = 0{,}363\ cm^{-1}$ au couple Z_1 (*a*, *b* non distingués) H_{dq} (*e*) et la valeur $|D| = 0{,}366\ cm^{-1}$ au couple Z_1 (*c*) H_{dq} (*d*) [14]. En effet, Wasserman et coll. [2] ont mis en relief, en particulier sur l'exemple du diphényl-

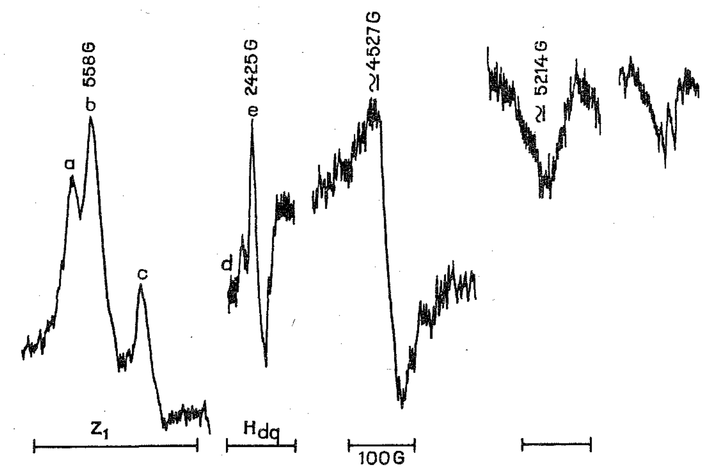


Fig. 1. — Spectre RPE de (II) dans la matrice mère de (I) pour une fréquence de 9 267 MHz.

méthylène, l'importance de la notion de « site », chaque site définissant une valeur particulière de D [*voir* aussi : Van der Waals [11], discussion]. De plus, l'existence de deux sites suffisamment distincts pour donner lieu à deux systèmes de raies a été signalée pour le méthylène [3] et le naphtylméthylène [4]. Nous attribuons donc ces valeurs distinctes de D à différents sites.

De plus, une étude théorique [5] a montré que D varie :

— d'une part comme la densité de spin π sur le carbone divalent : $\rho\pi$;

— d'autre part comme l'angle des liaisons de ce même carbone divalent. A densité de spin constante $p\pi \sim 0{,}4$, une modification de 1° de cet angle fait varier D de $0{,}002\ cm^{-1}$.

On peut donc admettre que la géométrie du carbène diffère d'un site à l'autre [une conclusion voisine prévaut pour le dicyanométhylène [6]]. Cependant, le verre d'éthanol ne pouvant présenter de sites distincts, une modification de la structure électronique du carbène donc de $\rho\pi$ influencée par la nature de la matrice n'est pas à exclure. Ces hypothèses sont appuyées par les observations suivantes, portant sur la largeur à mi-hauteur de la raie Z_1.

Matrice........	Fluorénone	Anthraquinone	{ Toluène / Méthyltétrahydrofuranne }	Benzophénone
Largeur à mi-hauteur (Gs)..	7	10	50	75

De même que pour le diphénylméthylène ([2]), on remarque que la largeur de raie la plus faible s'obtient pour une matrice de géométrie la plus proche de celle du carbène : dans un verre de benzophénone il existe une distribution très large de sites tandis que la similitude géométrique de la fluorénone et de (II) limite le nombre de sites possibles donc la largeur de raie.

3. Rôle de la température. — Dans les trois matrices suivantes : benzophénone, fluorénone, (I), on remarque un déplacement réversible de la raie Z_1 vers les bas champs quand la température augmente (*fig.* 2 et 3). Aucun élargissement notable des raies

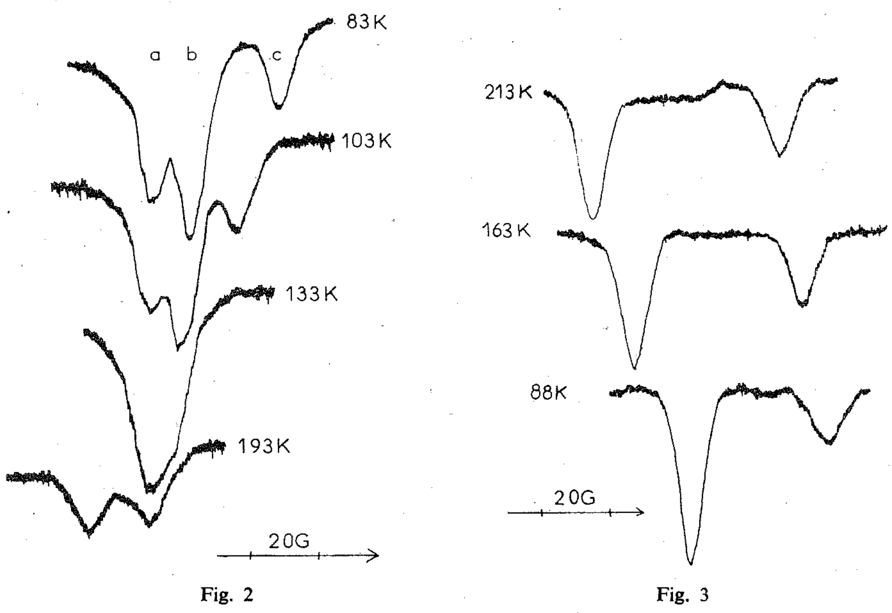


Fig. 2 Fig. 3

Fig. 2. — Évolution en fonction de la température de la raie Z_1 dans la matrice-mère de (I).

Fig. 3. — Évolution en fonction de la température de la raie Z_1 dans la matrice de fluorénone.

n'accompagne ce déplacement. Ce phénomène peut s'expliquer par une diminution de D avec la température ([14]) de l'ordre de 2 à 3.10^{-5} cm^{-1} par Kelvin, c'est-à-dire du même ordre de grandeur que les variations observées par ailleurs [([7]), ([8])]. L'interprétation couramment admise ([7]), à savoir le peuplement thermodynamique de bas niveaux vibrationnels avec pour conséquence la diminution de l'interaction spin spin, ne peut expliquer nos observations puisque les diverses composantes de Z_1, ne se déplacent pas de la même manière. Il faut donc admettre que la variation de D avec la température dépend du site considéré.

D'autre part, le carbène possède une certaine mobilité dès 83 K comme en témoigne l'observation de radicaux par RPE dans certaines matrices. Hutchison ([9]) tire une conclusion analogue de son étude de la réactivité du diphénylméthylène à basse température.

Ceci nous amène à conclure que l'élévation de température se traduit par un accroissement des degrés de liberté du carbène qui peut ainsi se rapprocher d'une géométrie plane plus stable ([2b]). Il s'ensuit une diminution de $\rho\pi$ donc de D.

Enfin, la dépendance de la variation de D avec le site peut s'expliquer :

— soit par une différence dans la mobilité du carbène suivant le site considéré;

— soit par une dilatation anisotrope de la matrice, interprétation déjà suggérée [10] pour expliquer une variation de D.

(*) Séance du 20 mai 1974.

(1) P. Devolder, P. Bourlet, C. Dupret et O. Dessaux, *Chem. Phys. Lett.* 14, (1), 1972, p. 57.

(2) (*a*) A.M. Trozzolo, E. Wasserman et W.A. Yager, *J. Chem. Phys.*, 61, 1964, p. 1663; (*b*) E. Wasserman et W.A. Yager, *ibid.*, 71, 1967, p. 201.

(3) E. Wasserman, W. A. Yager et V. J. Kuck, *Chem. Phys. Lett.*, 7, (4), 1970, p. 409.

(4) E. Wasserman et R. W. Murray, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 4203.

(5) J. Higuchi, *J. Chem. Phys.*, 38, 1963, p. 1237.

(6) E. Wasserman, L. Barash et W. A. Yaser, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, (9), 1965, p. 2075.

(7) C. Thompson, *J. Chem. Phys.*, 41, 1964, p. 1.

(8) E. Wasserman, V. J. Kuck, W. Y. Yager, R. S. Hutton, F. D. Greene, V. P. Abegg et N. M. Weinshenker, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93, 1971, p. 6335.

(9) D. C. Doetschman et C. A. Hutchison Jr, *J. Chem. Phys.*, 56, (8), 1972, p. 3964.

(10) R. A. Bernheim, R. J. Kempf et E. F. Reichenbecher, *J. Magn. Réson.*, 3, 1970, p. 5.

(11) J. H. van der Waals et M. S. de Groot, *J. Chim. Phys.*, 61, 1964, p. 1643.

(12) (*a*) G. Cauquis et G. Reverdy, *Tetrahedron letters*, n° 16, 1967, p. 1493; (*b*) G. Reverdy, *Thèse*, Grenoble, 1973, n° AO 8436.

(13) P. Bourlet, P. Devolder et P. Goudmand, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 1161.

(14) Une telle variation de D ne se remarque que sur la raie Z_1 puisque la position des raies est en première approximation fonction de $D^2 + (g \beta H)^2$.

Laboratoire de Physicochimie des états excités et des radicaux libres,
U. E. R. de Chimie,
Université des Sciences et Techniques de Lille,
B. P. n° 36,
59650 *Villeneuve d'Ascq.*

MÉTALLOGRAPHIE. — *Influence du silicium sur l'autodiffusion en volume et intergranulaire du nickel dans des alliages nickel-silicium c. f. c.* Note (*) de Mme **Waffa Assassa** et M. **Pierre Guiraldenq**, présentée par M. Georges Chaudron.

Cette étude porte sur l'autodiffusion du nickel dans des alliages binaires nickel-silicium en fonction de la teneur en silicium, au moyen de l'isotope ^{63}Ni. Pour la diffusion en volume, les auteurs montrent que l'énergie d'activation est constante, ainsi que le facteur de fréquence, quelle que soit la teneur en silicium. Pour l'autodiffusion aux joints des grains, l'énergie d'activation est minimale pour la teneur en silicium correspondant à 1 % pds Si, exactement comme pour les aciers inoxydables austénitiques nickel-chrome.

Dans une étude antérieure, l'effet du silicium sur l'autodiffusion intergranulaire du fer dans un acier inoxydable austénitique a été étudié ([1]). C'est afin de mieux connaître le rôle du silicium sur l'autodiffusion intergranulaire que nous avons choisi le cas plus simple

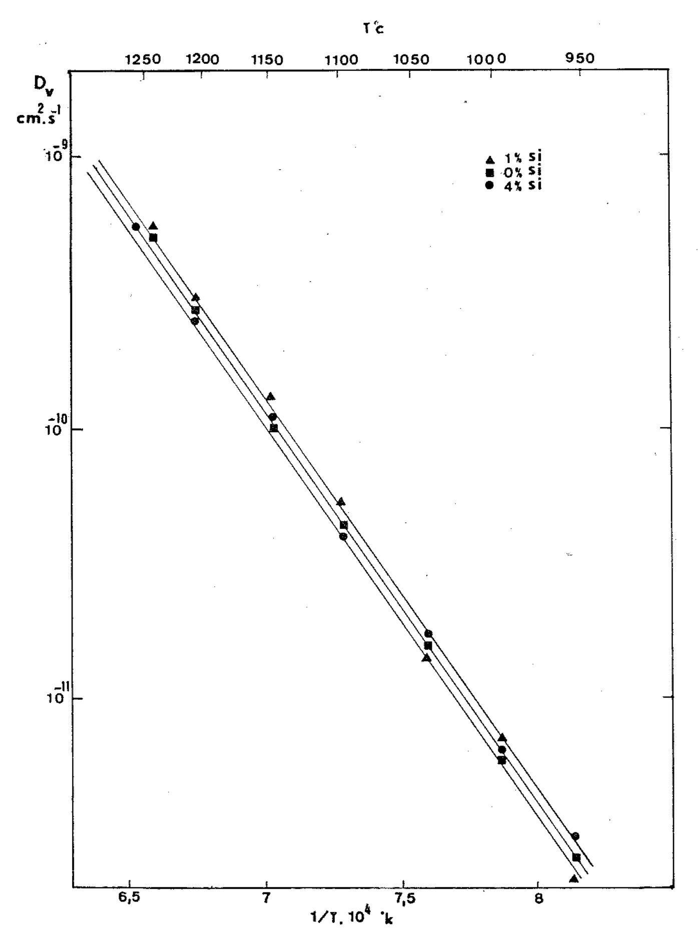


Fig. 1. — Variation du coefficient d'autodiffusion en volume du nickel 63 en fonction de 1/T pour différentes teneurs en silicium.

d'un alliage binaire austénitique, ayant pour base le nickel (²) et le siliciuu comme élément d'addition.

Nous avons étudié successivement l'autodiffusion en volume et aux joints de grains en fonction de la teneur en silicium, dans un large intervalle de températures. Pour cela,

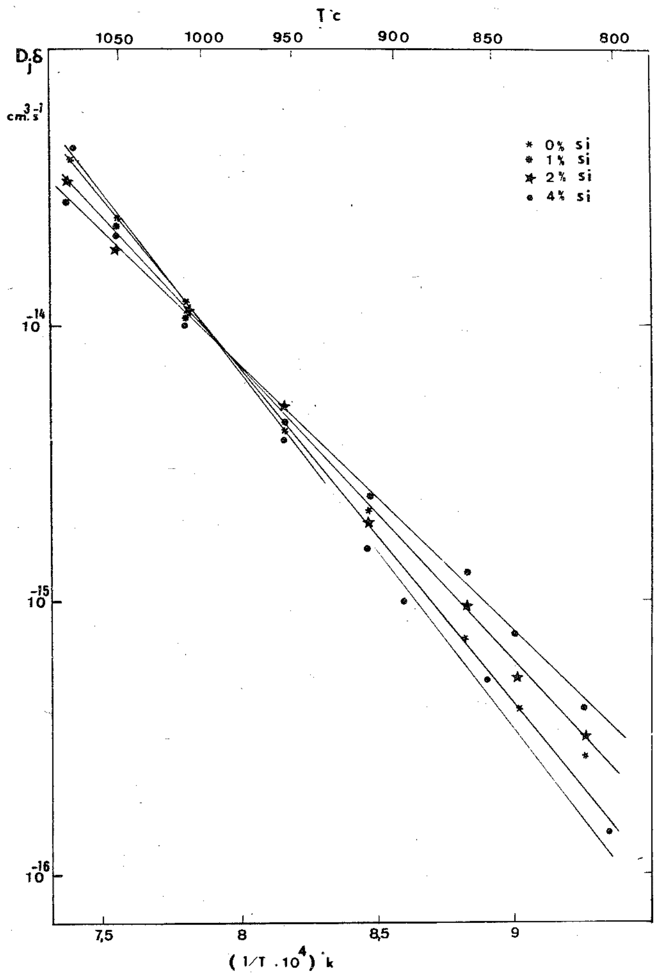


Fig. 2. — Variation du coefficient d'autodiffusion intergranulaire du nickel 63 en fonction de 1/T pour différentes teneurs en silicium.

nous avons choisi quatre nuances correspondant à des teneurs comprises entre 0 et 4 % en poids (0, 1, 2, 4 % de silicium), les teneurs de 1 et 4 % retenant particulièrement notre attention puisque l'alliage à 1 % de silicium se caractérise par une faible énergie d'activation aux joints pour l'acier inoxydable austénitique (¹) alors que la teneur de 4 % de silicium correspond au contraire à une énergie d'activation élevée.

1. Diffusion en volume du nickel 63. — Un traitement préliminaire de 24 h à 1 150°C a permis d'obtenir une structure à gros grains pour éviter l'effet perturbateur des joints de grains. Une mince couche de 63 Ni est ensuite déposée sur une face polie par électro-

lyse. Les recuits de diffusion ont lieu sous argon, en présence de copeaux de zirconium, à des températures comprises entre 950 et 1 250° C. Les temps de diffusion sont fixés entre 3 h et 20 jours suivant la température. La technique utilisée pour mesurer la concentration en radioéléments à différentes profondeurs sous la surface est l'application de la méthode de Gruzin généralisée [(3), (4)].

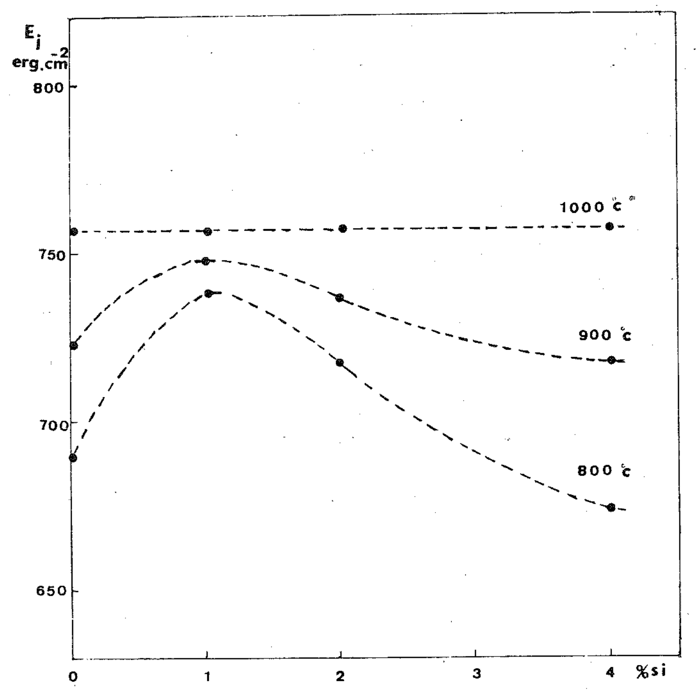


Fig. 3. — Variation de l'énergie moyenne des joints de grains à différentes températures en fonction de la teneur en silicium.

Les résultats obtenus ici (*fig.* 1) montrent que la relation d'Arrhenius reste la même quelle que soit la teneur en silicium : l'énergie d'activation est égale à 62 kcal/at.g tandis que le facteur de fréquence est peu différent d'une nuance à l'autre ($D_{o_v} = 1{,}6\ cm^2 . sec^{-1}$), ce qui n'était pas le cas avec les aciers inoxydables (1). On peut penser que le silicium, même en concentration importante (4 % en poids), n'a pas ici d'effet sur la mobilité des défauts ponctuels dans le réseau c.f.c. du nickel.

2. Diffusion intergranulaire du nickel 63. — Un traitement préliminaire de 1 h à 850° C a été effectué afin d'obtenir de petits grains convenables aux expériences (300 µ environ). Les recuits de diffusion sont réalisés dans l'intervalle 800 — 1 100° C en maintenant constant le terme $\sqrt{D_v t}$ ($3{,}2 . 10^{-4}$ cm). Ainsi, les temps de recuits sont compris entre 1 h et 21 jours. Le terme $D_j \delta$ a été calculé par la méthode de Whipple déjà décrite (4).

L'évolution de $D_j \delta$ en fonction de 1/T pour les quatre nuances est présentée sur la figure 2 : Nous retrouvons le même comportement des joints que sur l'acier inoxydable (1). L'énergie d'activation est la plus faible pour 1 % de silicium ($Q_j = 44$ kcal/at.g), la plus

élevée pour 0 % : (Q_j = 56 kcal/at.g) et 4 % : (Q_j = 60 kcal/at.g) tandis que 2 % de silicium présente un cas intermédiaire (Q_j = 48 kcal/at.g).

3. CARACTÉRISATION DE L'ÉNERGIE DES JOINTS DE LA SOLUTION SOLIDE NICKEL-SILICIUM. — La formule de Borisov, adaptée par Pelleg à l'autodiffusion dans des réseaux c.c. et c.f.c. [(5), (6)], permet une évaluation de l'énergie intergranulaire. Connaissant les constantes $D_j\delta$, D_v et les caractéristiques de la maille cristalline, les valeurs ainsi calculées (*fig.* 3) montrent, pour une même température située au-dessous de 1 000°C, que l'alliage à 1 % de silicium correspond à l'énergie intergranulaire la plus forte. Celle-ci coïncide bien, pour 800° C par exemple, avec les résultats obtenus sur l'inoxydable par attaque thermique (7).

Au-delà de 1 000° C, la diffusion doit rendre plus homogène la répartition du silicium entre les joints et le cœur des grains : les joints de grains ont donc alors la même énergie quelle que soit la teneur en silicium. L'action de ce dernier se manifeste au contraire de plus en plus à mesure que la température décroît, le maximum de ségrégation se situant problabement autour de 1 % en poids, comme sur l'acier inoxydable à 16 % de chrome et 14 % de nickel.

En conclusion, l'influence du silicium sur l'autodiffusion du nickel montre que :

— En volume, l'énergie d'activation est constante, ainsi que le facteur de fréquence, quelle que soit la teneur en silicium. Nous pensons que l'interaction lacune-silicium est très différente de celle que nous avions noté dans le cas du système (Fe-Ni-Cr) + Si.

— Aux joints des grains, l'énergie d'activation est minimale là où la teneur en silicium correspond à une forte énergie intergranulaire. Nous pensons que cela est dû à une ségrégation du silicium aux joints de grains, tout au moins au-dessous de 1 000° C.

En comparant l'acier inoxydable et l'alliage binaire nickel-silicium, nous cherchons actuellement à présicer, pour le volume, les fréquences de sauts par effet Mössbauer et, pour les joints, à vérifier la présence de silicium ségrégé par irradiation et autoradiographie.

(*) Séance du 27 mai 1974.

(1) A. DESESTRET, M. FROMENT et P. GUIRALDENQ, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1505.
(2) *Analyse* : Co = 0 %, Cu < 0,001 %, Fe = 0,006 %, Si = < 0,003 %, Mn = 0,0013 %.
(3) P. GUIRALDENQ, M. AUCOUTURIER et P. LACOMBE, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1317.
(4) P. GUIRALDENQ, *Thèse*, Paris, 1964 (*Métaux et Corrosion*, 470, 471, 472, 1964).
(5) V. T. BORISOV, V. M. GOLIKOV et G. V. SHCHERBEDINSKII, *Phys. Met. Metallogr.*, 17, 1964, p. 80.
(6) J. PELLEG, *Phil. Mag.*, 14, n° 129, 1966, p. 595.
(7) A. DESESTRET, M. FROMENT et P. GUIRALDENQ, *Mem. Sc. Rev. Met.*, 66, n° 5, 1969, p. 389.

Service de Métallurgie physique,
École Centrale de Lyon,
B. P. n° 17,
69130 *Écully.*

CHIMIE PHYSIQUE MACROMOLÉCULAIRE. — *Membranes échangeuses d'ions à ionisation variable : Acide acrylique greffé sur alcool polyvinylique.* Note (*) de MM. **Roger Folliard, Christian Bourdillon, Michel Manoury** et **Daniel Wattiez**, présentée par M. Georges Champetier.

Nous avons comparé la teneur en eau de gonflement et la conductibilité spécifique d'une membrane échangeuse de cations à ionisation variable sur support hydrophile en présence d'ions alcalins (Na^+, K^+) et alcalinoterreux (Ca^{++}). On peut faire varier dans un rapport important le volume des pores et la résistance électrique d'une membrane porteuse de groupements acides carboxyliques en effectuant un échange alcalin/alcalinoterreux.

L'intérêt théorique de membranes échangeuses d'ions porteuses de groupements chargés faiblement ionisés a largement été montré par Metayer ([1]) qui a étudié des membranes échangeuses d'anions composées d'alcool polyvinylique aminé. L'étude de membranes à ionisation variable a été poursuivie par Folliard ([2]) sur des membranes échangeuses de cations d'acide acrylique greffé sur du polytétrafluoroéthylène (PTFE). Le premier type de membrane cité est une membrane échangeuse d'anions sur support hydrophile, le second une membrane échangeuse de cations sur support hydrophobe.

L'I. R. T. A. N. ([3]) a préparé des membranes d'acide acrylique greffé sur alcool polyvinylique. Nous présentons les résultats de paramètres physicochimiques significatifs de ces membranes échangeuses de cations à ionisation variable sur support hydrophile. Les propriétés de gonflement, la concentration en ions compensateurs et la conductivité ont été étudiées en fonction de l'ionisation et en présence de sels de divers métaux alcalins (Na^+, K^+) et alcalinoterreux (Ca^{++}) dans le but de comparer le comportement de ces membranes équilibrées avec ces différents ions.

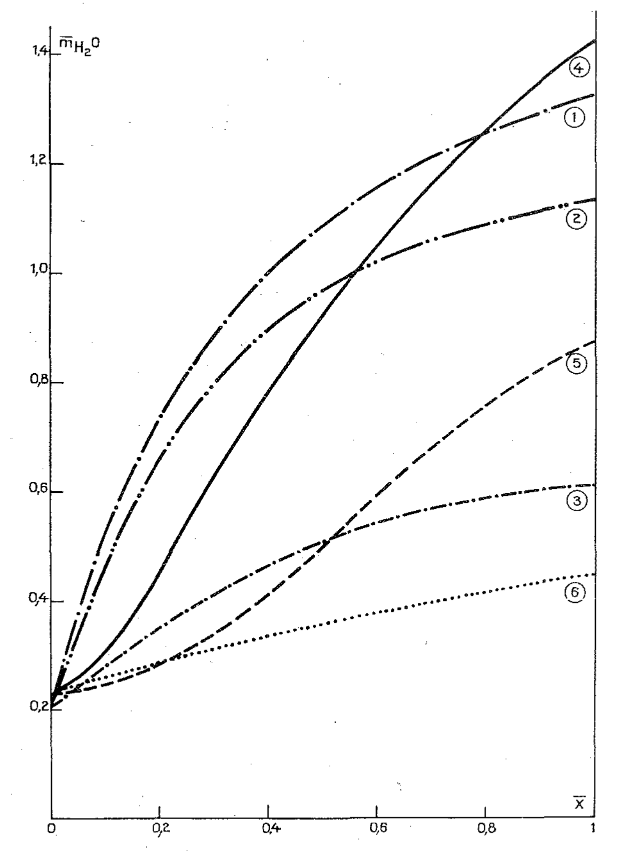
Nous rappelons que l'ionisation est liée au degré de neutralisation ($\bar{x}$ est égal au nombre de sites salifiés par rapport au nombre de sites accessibles à l'échange d'ions) et qu'il existe une relation entre ce paramètre $\bar{x}$, la force ionique et le pH de la solution d'électrolyte d'équilibre. Aussi dans un souci de clarté, nous définissons l'état d'ionisation d'une membrane au moyen du degré de neutralisation $\bar{x}$.

L'examen de la figure montre que pour les ions alcalins l'augmentation du taux de gonflement $\overline{m}_{H_2O}$ est très importante en fonction du degré de neutralisation. Ainsi, en présence de KCl (0,1 N), l'augmentation de gonflement atteint 700 % puisque la teneur en eau passe de 20 % pour $\bar{x} = 0$ à 140 % pour $\bar{x} = 1$. De telles variations sont caractéristiques d'un matériau peu ponté.

Contrairement à ce qui avait été observé pour les membranes d'acide acrylique greffé sur PTFE ([2]), on ne constate pas de minimum de gonflement pour KCl. Cependant, si nous comparons le comportement des membranes en présence des ions alcalins étudiés (Na^+, K^+), nous constatons que pour une force ionique donnée les courbes se croisent et qu'il existe une inflexion des courbes au début de la neutralisation par l'ion K^+. Ces résultats sont conformes aux travaux effectués par Braud ([4]) sur des résines carboxyliques

et confirment que la nature plus ou moins hydrophile du matériau peut masquer en partie des phénomènes liés aux interactions dans les échangeurs d'ions. L'inversion de gonflement est en général significative d'une inversion de sélectivité [(4), (5)].

Une autre partie de cette étude concerne l'affinité particulière des alcalinoterreux pour les échangeurs d'ions carboxyliques. En présence des ions Ca^{++}, la variation de gonflement en fonction du degré de neutralisation est petite comparativement aux ions alcalins. Cela est dû, pour une grande part, à l'association des ions Ca^{++} avec les sites carboxyliques (6). Dans ces conditions l'ionisation des sites n'est pas beaucoup plus importante que sous forme acide.



Teneur en eau en fonction du degré de neutralisation $\bar{x}$.

(1) NaCl (0,01 N), (2) NaCl (0,1 N), (3) NaCl (1 N),
(4) KCl (0,1 N), (5) KCl (1 N), (6) $CaCl_2$ (0,1 N).

De cet ensemble de constatations, il en résulte que sous forme alcaline de telles membranes ont une expansion bien plus grande qu'en présence de Ca^{++} et la figure permet de mettre en évidence une augmentation du volume interstitiel de 300 à 350 % quand l'échange est effectué à neutralisation complète et à force ionique 0,1 N.

Les mesures de conductivité effectuées en présence d'ions alcalins à neutralisation complète sont de l'ordre de grandeur des résultats trouvés pour d'autres membranes échangeuses d'ions. Pour les degrés de neutralisation $\bar{x} < 0,2$, la conductibilité spécifique est très faible. En effet, dans cette zone, la conductivité n'est assurée que par l'électrolyte absorbé puisque les groupements acides ne sont pratiquement pas ionisés; à cause de la faible teneur en eau, il y a peu d'électrolyte absorbé et la tortuosité du milieu est très grande : tous ces facteurs tendent à diminuer la conductivité.

NaCl (0,1 N)

$\bar{x}$	0	–	0,08	–	0,33	0,50	0,73	0,80	0,93	1,0
$\bar{m}_{H_2O}$	0,19	–	0,28	–	0,82	0,97	1,07	1,00	1,10	1,16
$\bar{m}_R$	–	–	0,40	–	0,59	0,70	0,98	1,13	1,26	1,22
$\bar{\chi}_s.10^3$	–	–	–	–	3,6	4,9	6,7	7,7	8,5	8,6

KCl (0,1 N)

$\bar{x}$	0	0,05	0,13	0,20	0,40	0,53	0,64	0,71	0,85	0,89
$\bar{m}_{H_2O}$	0,23	0,26	0,35	0,49	0,85	0,91	1,14	1,12	1,33	1,35
$\bar{m}_R$	–	0,34	0,60	0,75	0,79	0,93	0,86	1,01	1,01	1,13
$\bar{\chi}_s.10^3$	7.10^{-4}	7.10^{-4}	0,017	0,63	3,3	4,5	6,7	8,0	8,6	10,6

$CaCl_2$ (0,1 N)

$\bar{x}$	0	0,13	0,24	0,31	0,41	0,59	–	0,72	0,76	–
$\bar{m}_{H_2O}$	0,23	0,30	0,30	0,32	0,33	0,37	–	0,42	0,40	–
$\bar{m}_R$	–	0,74	1,33	1,58	2,13	2,55	–	2,96	3,05	–
$\bar{\chi}_s.10^6$	0,72	1,5	4,5	4,6	9,0	9,2	–	26,0	21,0	–

$\bar{x}$ rapport du nombre de sites salifiés à la capacité utilisable.
$\bar{m}_{H_2O}$ teneur en eau (en centimètre cube d'eau par gramme de membrane sèche).
$\bar{m}_R$ molalité des ions compensateurs dans l'eau de gonflement (méq.g^{-1}).
$\bar{\chi}_s$ conductibilité spécifique ($\Omega^{-1}.cm^{-1}$).

En présence de Ca^{++} l'analyse des résultats de conductivité est, elle aussi, significative d'une faible mobilité des ions. On constate en effet que la conductibilité spécifique dans ce cas n'augmente que faiblement avec le degré de neutralisation. Aussi à neutralisation complète la conductibilité spécifique est-elle 500 fois plus petite qu'en présence des ions alcalins. Comme pour la forme acide, on retrouve une faible ionisation dûe à la forte association des ions Ca^{++} sur les sites, accompagnée d'une tortuosité importante; ces phénomènes défavorisent d'une manière essentielle la mobilité ionique nécessaire à une bonne conductivité.

En conclusion, il faut d'abord retenir que la nature hydrophile du support semble masquer certains phénomènes liés au gonflement des échangeurs d'ions carboxyliques en présence d'ions alcalins tels que K^+. D'autre part, le remplacement des ions alcalins par l'ion Ca^{++} dans ces membranes provoque des modifications tendant à s'opposer au transport des espèces ioniques. Toutefois, une confrontation de ces résultats avec les phénomènes biologiques supposerait que ces travaux à l'état d'équilibre soient complétés par une étude dynamique du transport des espèces ioniques à travers des membranes carboxyliques.

(*) Séance du 6 mai 1974.

(1) M. MÉTAYER, *Thèse*, Rouen, 1969.

(2) E. SÉLÉGNY, M. MÉTAYER et R. FOLLIARD, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 294-297.

(3) D. WATTIEZ, Brevet B. V. 70.38.767, Compte-rendu fin de contrat DGRST (66.00418).

(4) C. BRAUD, *Thèse de 3e cycle*, Paris, 1971; C. BRAUD et E. SÉLÉGNY, *Eur. Polymer J.*, 9, 1973, p. 749-759.

(5) H. P. GREGOR, M. J. HAMILTON, J. BECHER et F. BERNSTEIN, *J. Phys. Chem.*, 59, 1955, p. 874.

(6) C. CALMON, *Anal. Chem.*, 24, 1952, p. 1456 et 25, 1953, p. 490.

R. F. et C. B. :

Laboratoire de Chimie macromoléculaire,
Faculté des Sciences de Rouen,
76130 *Mont-Saint-Aignan;*

M. M. et D. W. :

I. R. T. A. N.
(Institut de Recherches
et de Technologie avancée
de Normandie),
58, *rue Méridienne,*
76100 *Rouen.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Contribution à l'étude de la purification du titane par le procédé Van Arkel.* Note (*) de M. **Jean Bigot**, présentée par M. Georges Chaudron.

Du titane de haute pureté est préparé par le procédé Van Arkel. La comparaison entre les analyses du métal de départ et celles du métal déposé, montre que cette méthode permet d'abaisser les teneurs en oxygène, azote, carbone, chrome, nickel et manganèse. La purification conduit à une diminution importante du rapport de résistivité électrique $R_H = \rho_{20,4K}/\rho_{273K}$ et des caractéristiques mécaniques en traction du métal.

Nous nous sommes proposé de purifier le titane par le procédé Van Arkel. Dans cette méthode le titane impur est attaqué par de l'iode et le métal pur est obtenu par dissociation thermique de l'iodure formé sur un filament porté à une température convenable. Les réactions d'attaque et de pyrolyse se font simultanément dans la même enceinte [1].

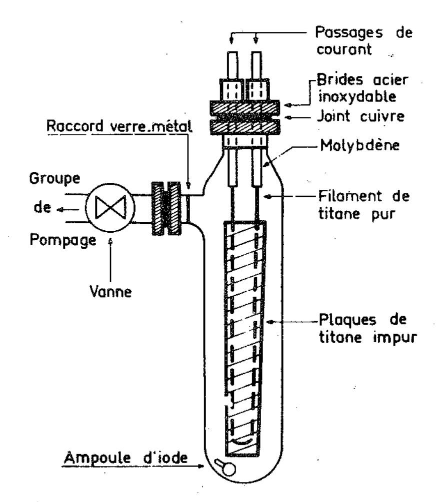


Schéma de l'appareil utilisé pour la préparation du titane par le procédé Van Arkel

Le schéma de l'appareil utilisé est représenté sur la figure. L'enceinte est en verre « pyrex » soudé à des composants ultra-vide, raccords verre-métal et joint d'étanchéité en cuivre. Les parties métalliques sont protégées des attaques de l'iode par un revêtement de chrome. La charge de métal impur est constituée de deux plaques de titane industriel fondu au four à bombardement d'électrons, puis laminé. Le filament de titane pur est chauffé par effet Joule, les arrivées de courant étant en molybdène.

L'appareil est tout d'abord dégazé sous vide pendant 15 jours à 300°C. Le groupe de pompage comprend une pompe à diffusion d'huile et un baffle refroidi au fréon. Le vide obtenu est voisin de 10^{-8} Torr. La vanne qui permet d'isoler le groupe de pompage est

TABLEAU I

Analyse du titane de départ et des titanes obtenus par dissociation thermique à 1 100 *et* 1 300°C (analyses par les méthodes d'activation — teneurs exprimées en 10^{-6} en poids)

Éléments	Départ (éponge refondue)	Titane déposé à 1 100°C	Titane déposé à 1 300°C
B	1,4	–	–
C	70	≦ 10	5,7
O	300	17,5	29
	600		
N (*)	60	≦ 30	≦ 30
Na	0,1	0,008	0,12
Al	5	45	3,6
	100	57	
V	16	8,7	14
	65	10	16
Cr	40	3,7	7,1
	60		
Mn	0,5	0,003	0,012
	1		
Fe	150	82	120
	250		
Ni	50	8,9	16
	70		
Cu	1	1,4	0,5
	3		
Zr	20	16	66
	70		
Mo	0,3	< 0,1	< 0,1
	2		
Hf	1,5	0,7	1
	5		
Te, I	–	< 1	< 1
Cl, Sc, Co, Zn, Ga, Se, Br, Rb, Sr, Y, Ru, Rh, Pd, Ag, Cs, T. R., Ta, Re, Os, Iy, Pt, Au, Hg	–	< 0,1	< 0,1

(*) Analyse par la méthode de Kjeldahl.

fermée et l'ampoule contenant de 5 à 7 g d'iode est brisée. Le filament de titane pur est porté à 1 100°C ou plus. La température est repérée à l'aide d'un pyromètre optique. L'intensité nécessaire au maintien de cette température varie de 40 à 260 A lorsque la quantité de métal déposé augmente. Le corps de l'enceinte ainsi que les plaques de métal impur sont chauffés par le rayonnement du filament. Les passages de courant et la vanne d'isolement sont maintenus à 100°C par des cordons chauffants.

Nous nous sommes proposé de connaître d'une part la nature des éléments éliminés au cours du traitement et d'autre part l'influence de la température du filament sur la pureté du métal déposé. Deux épingles de titane de 40 cm de longueur ont été préparées, l'une à 1 100°C, l'autre à 1 300°C. Les temps de fonctionnement sont de 104 h pour 180 g de métal déposé à 1 100°C et de 76 h pour 200 g de métal déposé à 1 300°C. Les analyses obtenues par les méthodes d'activation ([2]) sont données dans le tableau I. Pour

les deux températures de dépôts utilisées il y a purification importante du métal en oxygène, carbone, azote, chrome et manganèse. Les teneurs en nickel, vanadium et aluminium sont abaissées. L'élimination du fer est moins importante et cet élément reste l'impureté principale du métal. Des dépôts effectués après des temps de dégazage croissants nous ont montré que les teneurs en oxygène du métal déposé sont d'autant plus faibles que le temps de dégazage est plus long.

L'efficacité de la purification paraît dépendre de la température de dépôt. En effet, les teneurs en impuretés du métal préparé à 1 100°C sont pour la plupart inférieures à celles du métal déposé à 1 300°C. La différence de pureté observée peut être attribuée au fait que l'échauffement de la charge de titane est plus important à 1 300 qu'à 1 100°C. Ceci favoriserait la formation des iodures de chrome, de nickel, de vanadium, de zirconium ou de fer et ainsi augmenterait la quantité d'impureté transportée. La température de l'enceinte est également plus élevée de sorte que le flux de dégazage est plus grand. La concentration en oxygène du métal déposé augmente.

Le rapport de résistivité électrique $R_H = \rho_{20,4K}/\rho_{273K}$ mesuré sur des échantillons prélevés suivant la direction de laminage et recristallisés 15 h à 450°C, ainsi que les caractéristiques mécaniques en traction sont rassemblés dans le tableau II. Les valeurs de R_H

TABLEAU II

Comparaison de la résistivité électrique et des caractéristiques mécaniques du métal de départ et du métal purifié

	$R_H = \rho_{20,4K}/\rho_{273K}$	Limite élastique (E 0,2 % kg/mm²)	R (kg/mm²)	A (%)
Titane de départ (éponge fondue)............	492.10^{-4}	10,4 taille de grains 32 µ	25,6	25 à 30
Titane déposé à 1 100°C.	108 »	7,14 taille de grains 16 µ	16	35
Titane déposé à 1 300°C.	130 »	8,26 taille de grains 15 µ	20,3	45

obtenues sur les différents métaux montrent l'efficacité de la purification ainsi que l'effet de la température du filament sur la pureté du métal déposé. Le titane le plus pur a le rapport R_H le plus faible. Les caractéristiques mécaniques confirment également ces résultats. La limite élastique du titane ainsi préparé est très inférieure à celle que l'on peut trouver dans les travaux antérieurs pour des tailles de grains comparables [(3), (4)].

(*) Séance du 20 mai 1974.

(1) J. D. Fast, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 241, 1939, p. 42-56.
(2) G. Blondiaux, *Thèse*, Paris VI, 21 mars 1973.
(3) S. P. Agrawal, C. A. Sargent et H. Conrad, *Metall. Trans.*, 4, 1973, (nov.), p. 2613.
(4) K. Okazaki et H. Conrad, *Trans. J. A. P. Inst. Met.*, 13, 1972, p. 205.

Centre d'Études de Chimie métallurgique du C. N. R. S., 15, rue Georges-Urbain, 94400 Vitry-sur-Seine.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la nopinone et quelques arylidène nopinones.* Note (*) de MM. **Guy Feuillerat** et **Jean Sotiropoulos**, présentée par M. Georges Champetier.

Dans le cadre de l'étude structurale de dérivés de la nopinone [diméthyl-6.6 bicyclo (3.1.1) heptanone-2] nous avons préparé et étudié quelques dérivés arylidéniques de cette cétone.

La nopinone utilisée dans nos essais a été préparée par ozonisation du β-pinène ($[\alpha]_D$ — 23° ± 1) à basse température (— 20°) dans le tétrachlorure de carbone et décomposition de l'ozonide par la vapeur d'eau. La nopinone est ainsi entraînée puis séparée et redistillée É_{10} 68-72°, $[\alpha]_D$ + 15° (dioxanne M/50). Elle convient pour les condensations ultérieures. Les spectres d'absorption dans l'ultraviolet et le dichroïsme circulaire ont été effectués avec un échantillon analytique purifié par chromatographie en phase gazeuse sur colonne de cyanosilicone XE 1150 (*t* 145°, débit 60-70 ml/l).

	Spectre ultraviolet		Dichroïsme circulaire	
	ε_{max}	λ_{max} (nm)	ε_{max}	λ_{max} (nm)
Hexane.........	18,5	284	+0,78	290
Dioxanne.......	20,5	282	+1,10	288
Alcool 95°......	28	278	+1,91	282

Le dichroïsme circulaire est en accord avec la règle classique des octants ([9]). En effet les projections dans un diagramme d'octants se présentent comme (*a*) ou (*b*) ou (*c*) suivant que l'on envisage successivement soit les deux formes extrêmes quasi-chaise (*a*) ou bateau (*b*) soit une forme intermédiaire dans laquelle les atomes de carbone 1, 2, 3, 4 et 5 sont pratiquement disposés dans un plan (*fig.* 1).

Dans tous les cas le pont isopropylidénique, situé dans un octant supérieur arrière gauche détermine, à cause de son importance, le signe de l'effet Cotton (positif).

Remarquons enfin la variation de l'intensité de cet effet en fonction de la polarité du solvant, phénomène souvent observé avec les cétones, mais dont l'interprétation est contreversée ([1]).

Les arylidène nopinones ont été obtenues en faisant réagir à froid ($t < 30°$) un aldéhyde aromatique

Y—⟨O⟩—CHO

où Y = H, Cl (*o.* ou *p.*), Br (*p.*), —OCH_3 (*p.*), —CH_3 (*p.*), et le dérivé sodé de la nopinone. Celui-ci avait été préalablement préparé par action de l'amidure de sodium sur la nopinone en solution toluénique à l'ébullition.

Après réaction et lavage à l'eau de la solution toluénique on a isolé l'arylidène nopinone en éliminant le toluène sous vide et en recristallisant le résidu dans l'alcool ou l'acétone.

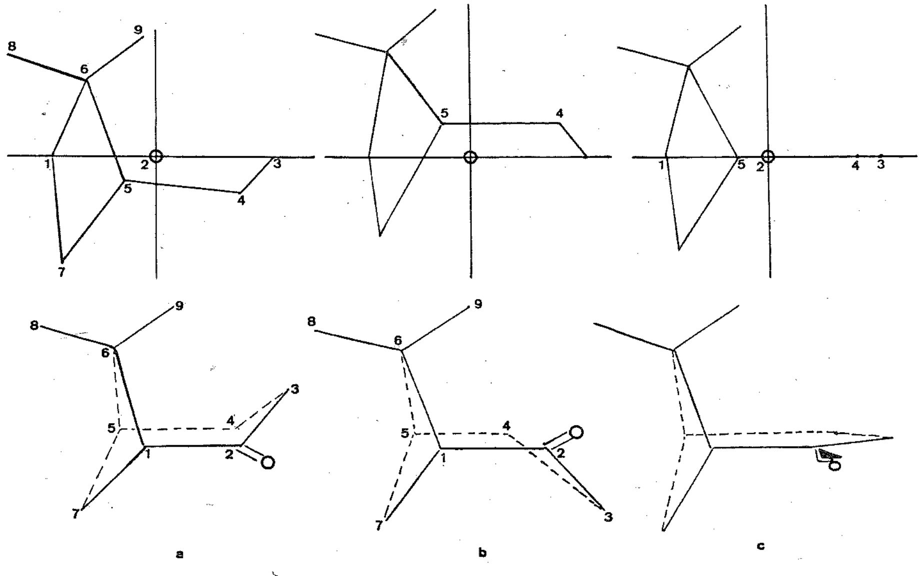


Fig. 1

Les arylidène nopinones ainsi préparées présentent les constantes suivantes :

		F (°C)	$[\alpha]_D$ (°)	(CCl₄, cm⁻¹) $\nu_{C=O}$	$\nu_{C=C}$
I.	Benzylidène nopinone.................	103 (105)	−42 (−39,9 B) ([2])	1 695	1 610
II.	*p*-chlorobenzylidène nopinone...........	112	−40	1 698	1 608
III.	*o*-chlorobenzylidène nopinone...........	92,5	−34,5	1 701	1 618
IV.	*p*-toluylidène nopinone..................	81,5	−56	1 695	1 605
V.	*p*-méthoxybenzylidène nopinone..........	75,5	−89	1 689	1 597
VI.	*p*-bromobenzylidène nopinone...........	122,5	−36	1 695	1 609
VII.	Nopinone..............................	–	+18,4 L ([3])	1 717 ([5])	–
VIII.	Méthylène nopinone....................	–	+20,5 CH ([4])	1 705 ([4])	1 620 ([4])

L, liquide pur; CH, cyclohexane; B, benzène.

Dans ce tableau, les valeurs entre parenthèses, dans le cas de la benzylidène nopinone, sont celles données par Feugas, qui avait déterminé le pouvoir rotatoire en solution dans le benzène ([2]). Les pouvoirs rotatoires des produits II à VI ont été effectués en solution M/50 dans le dioxanne. Les spectres dans l'infrarouge ont été enregistrés en solution dans le tétrachlorure de carbone. La nopinone et la méthylène nopinone figurent à titre comparatif.

L'introduction dans la molécule de la méthylène nopinone d'*un groupement phényle ou phényle p-substitué* a pour effet d'abaisser les fréquences $\nu_{C=O}$ et $\nu_{C=C}$ preuve

d'une certaine participation, dans ces cas, du noyau aromatique à la conjugaison du système —CO—C=C—.

Cela est en faveur d'une configuration E que confirme par ailleurs l'étude des spectres de résonance magnétique nucléaire; le proton éthylénique apparaît très déblindé, entre $7{,}5\text{-}7{,}9.10^{-6}$ (δ), sous l'action conjuguée des deux cônes d'anisotropie de la double liaison C=C et du carbonyle. Dans une configuration Z ce proton apparaîtrait vers $6\text{-}7.10^{-6}$ comme il a été signalé [(6), (7)] pour des produits similaires.

H
H
O
O
E
Z

L'o-chlorobenzylidène nopinone présente par contre des fréquences $\nu_{C=O}$ et $\nu_{C=C}$ presque identiques à celles de la méthylène nopinone ce qui indique une inhibition de résonance. La configuration étant la même, comme le suggère la résonance magnétique nucléaire (δ $7{,}9.10^{-6}$), seule une rotation très importante du noyau aromatique autour de sa liaison qui l'unit au carbone éthylénique exocyclique, peut expliquer cette inhibition.

L'étude des spectres d'absorption dans l'ultraviolet de ces composés aboutit à la même conclusion. On remarque effectivement dans le tableau ci-dessous l'effet hypochrome net que subit la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ dans l'*o*-chlorobenzylidène nopinone.

	$n \rightarrow \pi^*$ (dioxanne)				$\pi \rightarrow \pi^*$ (dioxanne)	
	Spectre ultraviolet		Dichroïsme circulaire		Spectre ultraviolet	
	λ (nm)	ε	λ_{max} (nm)	$\Delta\varepsilon_{max}$	λ_{max} (nm)	ε_{max}
I	340 ép	~275	340	+1,57	289	22 500
II	342 ép	~320	343	+1,68	292	26 000
III	342 ép	~250	342	+1,50	279	15 000
IV	345 ép	~350	{340, 349}	+1,76	295	27 000
V	masquée		354	+2,25	313	27 500
VI	345 ép	~300	345	+1,69	293	28 500

Le chlore est ici à l'origine d'un effet non seulement stérique (hydrogène éthylénique) mais très vraisemblablement électrique (répulsion-carbonyle). Ce phénomène a déjà été mis en évidence dans des dérivés analogues du (+)-camphre (8).

Le dichroïsme circulaire de la transition $n \rightarrow \pi^*$ de ces composés dont les valeurs figurent dans ce tableau, est actuellement à l'étude.

(*) Séance du 20 mai 1974.

(1) C. Coulombeau et A. Rassat, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 3752. D. J. Severn et E. M. Kosower, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1969, p. 1715.

(2) J. Feugas, *Thèse*, Bordeaux, 1962, n° 174.

(3) G. Brus, *Thèse*, Toulouse, 1929, n° 43, p. 78.

(4) Y. Bessiere-Chretien et B. Meklati, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1315.

(5) R. Lalande, J. Feugas et C. Castinel, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2972.

(6) F. Labruyre et Ch. Bertrand, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 674.

(7) J. Kosanyi, B. Furth et J. P. Morizur, *Tetrahedron*, 26, 1970, p. 397.

(8) J. Sotiropoulos, P. Bedos, D. Mermillod-Blardet et P. Mauret, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 5.

(9) W. Moffitt, R. B. Woodward, A. Moscowitz, W. Klyne et C. Djerassi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 4013.

Laboratoire de Chimie organique appliquée, Université Paul Sabatier, 118, route de Narbonne, 31400 Toulouse.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Structure de la catharine.* Note (*) de MM. **Philippe Rasoanaivo, Alain Ahoud, Jean-Pierre Cosson,** Mme **Nicole Langlois,** MM. **Pierre Potier** [1], **Jean Guilhem, Arnaud Ducruix, Claude Riche** et Mme **Claudine Pascard,** présentée par M. Maurice-Marie Janot.

La catharine $C_{46}H_{54}N_4O_{10}$, alcaloïde de plusieurs espèces du genre *Catharanthus* (Apocynacées), répond à la formule **1** confirmée sans ambiguïté par analyse directe aux rayons X.

La catharine **1**, alcaloïde « bis-indolique » commun à plusieurs espèces de *Catharanthus* [(2) à (5)] a été isolée pour la première fois de *C. roseus* par G. H. Svoboda et coll. (2) qui lui ont attribué la formule brute $C_{46}H_{52}N_4O_9$, CH_3OH. En 1967, grâce à l'analyse du spectre de masse à haute résolution, N. R. Farnsworth et coll. (3a) corrigent cette formule brute devenue $C_{46}H_{54}N_4O_{10}$ et attribuent à la catharine la structure partielle **A** comportant une molécule de vindoline (6). A notre connaissance, aucun renseignement concernant la partie inconnue R′ n'a été mentionné avant la publication de nos résultats préliminaires (7). La présente communication décrit l'analyse structurale et l'étude chimique de cet alcaloïde qui conduisent à proposer la formule **1** confirmée sans ambiguïté par analyse directe aux rayons X.

Le spectre ultraviolet de **1** (2) indique la superposition de deux chromophores indolique et dihydroindolique. La soustraction du spectre ultraviolet de la vindoline fait apparaître le spectre caractéristique d'un indole non substitué sur le noyau aromatique, ni sur l'azote N'_a (7).

Le spectre infrarouge présente, en plus d'une absorption intense à 1 740 cm^{-1}, des bandes à 1 685 et 1 660 cm^{-1}. L'attribution de la bande à 1 685 cm^{-1} à une fonction amide concorde avec la faible basicité de la molécule [$pK_a = 5,34$ (2)]. La bande à 1 660 cm^{-1} est attribuable à la présence d'une insaturation d'un type particulier (ènamide) dans l'élément R′ (8) : cette bande est, en effet, absente dans le spectre infrarouge de la dihydrocatharine **2**, produit majoritaire obtenu lors de l'hydrogénation catalytique de la catharine (PtO_2, éthanol), alors que les fragmentations en spectrométrie de masse de **2** montrent que la réduction n'a pas affecté la double liaison 14,15 de la partie vindoline. La présence de cette fonction ènamide n'a pu être démontrée qu'après l'analyse aux rayons X (*vide infra*).

Dans le spectre de RMN de la catharine ($CDCl_3$), il est possible d'identifier immédiatement la plupart des signaux des protons de l'élément vindoline : on observe notamment deux singulets d'un proton chacun à 6,82 et $5,94.10^{-6}$ caractéristiques des protons aromatiques C_9-H et $C_{12}-H$ (10), ce qui permet de fixer en C_{10} le point d'attache de l'élément R′. Parmi les signaux dus à R′, on note : à $5,4.10^{-6}$ un singulet d'un proton attribuable à un proton oléfinique d'une double liaison trisubstituée; à 3,33 et $3,37.10^{-6}$ deux singulets dont l'ensemble correspond à la résonance de trois protons, attribuables à un méthoxycarbonyle et à 7,62 et $8,13.10^{-6}$ deux singulets, dont l'ensemble correspond à un seul proton, imputés à un groupe formyle. Comme cela a déjà été rapporté (11), le doublement de ces signaux est compatible avec la présence d'un groupement N'_b-CHO. Cette présence est confirmée par la réduction de la dihydrocatharine **2** par $LiAlH_4$ qui conduit au dérivé 3, $M^{+\cdot}$ à *m/e* 714 ($LiAlD_4 \rightarrow$ **4**, $M^{+\cdot}$ à *m/e* 721). Compte tenu de la réduction attendue des groupements fonctionnels déjà mentionnés, le pic moléculaire $M^{+\cdot}$

à *m/e* 714 observé dans le spectre de masse de **3**, correspond à une masse supérieure de deux unités et indique une réduction supplémentaire (par exemple, ouverture d'un cycle par hydrogénolyse ou réduction d'un carbonyle); les résultats obtenus avec $LiAlD_4$ confirment cette hypothèse.

Le spectre de $RM^{13}C$ de la catharine, malgré le doublement de certains pics, révèle la présence d'un carbonyle cétonique (201,5-203,5.10^{-6}) dans l'élément indolique R'

A $R' = C_{21}H_{23}O_4N_2$

B

C

8

1 $R_1 = CO_2CH_3$; $R_2 = OCOCH_3$; $R_3 = CHO$; $R_4 — R_5 = O$; $R_6 = CO_2CH_3$;
2 dihydro-20'.21' **1**;
3 $R_1 = CH_2OH$; $R_2 = OH$; $R_3 = CH_3$; $R_4 = H$; $R_5 = OH$; $R_6 = CH_2OH$; dihydro-20'.21';
4 $R_1 = CD_2OH$; $R_2 = OH$; $R_3 = CD_2H$; $R_4 = D$; $R_5 = OH$; $R_6 = CD_2OH$; dihydro-20'.21';
5 $R_1 = CO_2CH_3$; $R_2 = OCOCH_3$; $R_3 = CHO$; $R_4 = H$; $R_5 — R_6 = OCO$;
6 $R_1 = CO_2CH_3$; $R_2 = OCOCH_3$; $R_3 = CHO$; $R_4 = D$; $R_5 — R_6 = OCO$;
7 dihydro-20'.21' **5**.

et complète ainsi l'identification des groupements fonctionnels. La réduction de la catharine par $NaBH_4$ conduit à un composé ($M^{+\cdot}$ à *m/e* 792; $NaBD_4 \rightarrow$ **6** $M^{+\cdot}$ à *m/e* 793) auquel la structure **5** est attribuée d'après les analyses spectrales. La dihydrocatharine **2** conduit également dans les mêmes conditions à la lactone **7**.

Deux hypothèses de structure **B** et **C** peuvent donc être avancées pour la catharine, le spectre de $RM^{13}C$ ([12]) étant en faveur de **C** [1 carbone quaternaire à 49,7-49, 9.10^{-6} : C'_{16}].

La structure cristalline a été résolue par les méthodes directes ([9]). Les cristaux utilisés (F = 213-215° acétone) appartiennent au groupe spatial orthorhombique $P\,2_1\,2_1\,2_1$, avec a = 9,71 Å, b = 17,26 Å et c = 27,55 Å. La maille élémentaire contient quatre molécules de catharine et quatre molécules de solvant de cristallisation. Les intensités des réflexions ont été mesurées par un diffractomètre automatique « Philips ». La fonction des phases ([13]) a permis de déterminer la valeur numérique des phases symboliques. Huit atomes ont été identifiés sur la « carte E » correspondant au principal maximum de la fonction. Un processus de recyclage a conduit ensuite à la localisation de l'ensemble des atomes. Le facteur d'accord R est de 0,13.

La catharine, soumise à l'action d'une solution méthanolique de HCl 1 N, fournit un composé de formule brute $C_{45}H_{52}O_8N_4$ (spectre de masse à haute résolution) dont l'analyse structurale s'accorde avec la structure **8**.

La partie indolique R′ de la catharine donne lieu, selon les conditions d'hydrolyse utilisées, à des réarrangements dont l'étude sera développée ultérieurement.

(*) Séance du 6 mai 1974.

(1) Ont participé à titres divers à la réalisation de ce travail :
— La Ligue Nationale Française contre le Cancer, pour l'attribution d'une bourse (P. R.).
— L'atelier pilote d'extraction de l'I. C. S. N.
— Rhône-Poulenc S. A., pour la fourniture de matière première.
— Dr. P. Bladon (University of Strathclyde, Glasgow) pour l'enregistrement des spectres de masse à haute résolution.
— A. Kornprobst et G. Lukacs, pour l'enregistrement de spectres de RMN.
— Y. Langlois et G. Massiot, pour de fructueuses discussions.

(2) G. H. Svoboda, M. Gorman, N. Neuss et A. J. Barnes, *J. Pharm. Sci.*, 50, 1961, p. 409.

(3) (*a*) D. J. Abraham, N. R. Farnsworth, R. N. Blomster et R. E. Rhodes, *J. Pharm. Sci.*, 56, 1967, p. 401; (*b*) W. D. Loub, *Dissertation Abstr. Intern.*, B 33, n° 11, 1973, p. 5219.

(4) P. Rasoanaivo, N. Langlois et P. Potier, *Phytochemistry*, 11, 1972, p. 2616.

(5) N. Langlois et P. Potier, *Phytochemistry*, 11, 1972, p. 2617.

(6) La vindoline = A; R′ = H. La numérotation classique est appliquée à la partie vindolinyle, désignée par R; l'autre partie (R′) est numérotée en chiffres « primes ».

(7) P. Rasoanaivo, *Thèse de 3e cycle*, Orsay, 9 mars 1973.

(8) F. Eiden et B. S. Nagar, *Arch. Pharmaz.*, 296, 1963, p. 445.

(9) J. Guilhem et Coll. (à paraître).

(10) N. Neuss, M. Gorman, N. J. Cone et L. L. Huckstep, *Tetrahedron Letters*, 1968, p. 783.

(11) (a) D. J. Abraham, N. R. Farnsworth, R. N. Blomster et A. G. Sharkey, *Tetrahedron Letters*, 1965, p. 317; (b) J. R. Hymon et H. Schmid, *Helv. Chim. Acta*, 49, 1966, p. 2067; (c) C. Hootele et J. C. Braekman, *Bull. Soc. chim. Belges*, 78, 1969, p. 271.

(12) (a) Découplage partiel par bruit; (b) E. Wenkert, A. O. Clouse, D. W. Cochran et D. Doddrell, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1969, p. 6879.

(13) C. Riche, *Acta Cryst.*, A 29, 1973, p. 133.

Institut de Chimie des Substances naturelles
du C. N. R. S.,
91190 *Gif-sur-Yvette*.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactivité d'époxyesters.* Note (*) de MM. **Jean-Jacques Riehl**, **Patrick Casara** et **André Fougerousse**, présentée par M. Henri Normant.

Nous nous sommes intéressés antérieurement aux époxyacétates de type **2** en tant qu'intermédiaires probables lors de l'action des ions acétate sur les aldéhydes α-halogénés (R)(R')CX-CHO **1** [(1), (2)]. Nous avons montré en particulier que ces composés **2** s'isomérisent thermiquement en α-acétoxyaldéhydes **3**, dont cette réaction constitue la meilleure préparation, transposition déjà connue en série cétonique (3).

Me
C
O O
R, R' C — CH
O
Δ →
R, R' C — CHO
OAc

Afin de préciser le mécanisme de la réaction **1** → **3** d'une part, et dans le cadre plus général de l'étude d'époxydes fonctionnels d'autre part, nous avons testé le comportement d'époxyacétates **2** et d'analogues [époxybenzoates, -*p*-nitrobenzoates et -phosphates (4)] vis-à-vis de quelques réactifs électrophiles et nucléophiles (13) :

R, R' C——CH–OE (époxyde, O)

$$E = -Ac,\ -COC_6H_5,\ -COC_6H_4(p\text{-}NO_2),\ -PO(OEt)_2,$$

en fait, R' = H et R = C_5H_{11} ou C_6H_5.

A. Dans un solvant aprotique, par catalyse acide, ($H^{\oplus}$, $AlCl_3$), les époxyacétates se transposent quantitativement en aldéhydes **3** à température ambiante, probablement selon le mécanisme suivant, avec rupture de la liaison C_1—O :

R — CH — CH—OAc (2, 1; O) → $H^{\oplus}$, Ether, 20° → R — CH — CHO (OAc)

2 ⇅ ⇅ **3** transfert d'acyle

R—CH — CH ═ OAc (O ⊕, H) ⇄ R — CH — CH (H—O|, O⊕, O═C, Me)

B. Dans un solvant protique, et par catalyse acide, il se forme quasi exclusivement un α-hydroxyaldéhyde **4** ou son acétal **5**.

$$\underset{\mathbf{5}}{\mathrm{R{-}CH(OH){-}CH(OMe)_2}} \xleftarrow[\mathrm{H^{\oplus},\ 20^{\circ}}]{\mathrm{MeOH}} \mathbf{2} \xrightarrow[20^{\circ}]{\mathrm{H_3O^{\oplus}}} \underset{\mathbf{4}}{\mathrm{R{-}CH(OH){-}CHO}} \rightarrow \text{dimère}$$

Cette réaction s'interprète par l'attaque de la forme protonée de l'époxyde, concertée ou non avec son ouverture du côté du C_1 :

$$\mathrm{R{-}CH{-}CH{\equiv}OAc}\ (\text{époxyde protoné, O–H})\ \xrightarrow{\mathrm{MeOH}} \mathrm{R{-}CH(OH){-}CH(OAc)(\overset{\oplus}{O}HMe)} \rightleftharpoons \mathrm{R{-}CH(OH){-}CH(\overset{\oplus}{O}HAc)(OMe)}$$

$$\mathbf{5} \rightleftharpoons \mathrm{R{-}CH(OH){-}CH{=}\overset{\oplus}{O}Me} \rightleftharpoons \mathrm{R{-}CH(OH){-}CH(\overset{\oplus}{O}HAc)(OMe)}$$

Mais, ainsi que nous le verrons plus loin avec les amines, une attaque sur le carbonyle de l'acétate, conduisant à un hydroxyépoxyde en équilibre avec l'hydroxyaldéhyde n'est pas exclue :

$$\mathrm{R{-}\underset{O}{CH{-}CH}{-}O{-}C(Me){=}\overset{\oplus}{O}H}\ (\leftarrow \mathrm{MeOH}) \rightleftharpoons \mathrm{R{-}\underset{O}{CH{-}CH}{-}OH} \rightleftharpoons \mathrm{R{-}CH(OH){-}CHO} \rightleftharpoons \mathbf{5}$$

C. Comportement vis-à-vis de réactifs nucléophiles :

1° Les solvants protiques, sans catalyse acide, attaquent l'époxyacétate au niveau du C_2 (avec assistance probable du solvant) :

$$\underset{\mathbf{3}\,(20\,\%)}{\mathrm{R{-}CH(OAc){-}CHO}} + \underset{\mathbf{6}\,(80\,\%)}{\mathrm{R{-}CH(OMe){-}CHO}} \xleftarrow[20^{\circ}]{\mathrm{MeOH}} \mathbf{2} \xrightarrow[\Delta]{\mathrm{AcOH}} \mathrm{R{-}CH(OAc){-}CHO}\quad \mathbf{3}\ (\sim 100\,\%)$$

$$\mathbf{2} \xrightarrow[\Delta]{\mathrm{EtCOOH}} \underset{\mathbf{3'}\,(65\,\%)}{\mathrm{R{-}CH(OCOEt){-}CHO}} + \mathbf{3}\ (35\,\%)$$

selon le schéma probable suivant, à titre d'exemple :

$$\mathrm{R{-}\overset{2}{CH}{-}\overset{1}{CH}{-}OAc}\ (\text{époxyde, O}\cdots\mathrm{HOMe};\ \mathrm{MeOH}\to C_2) \rightleftharpoons \mathrm{R{-}CH(\overset{\oplus}{O}HMe){-}CH(O^{\ominus}\cdots H{-}OMe)(OAc)} \rightleftharpoons \mathrm{R{-}CH(OMe){-}CHO}$$

Dans le cas des acides carboxyliques, il est nécessaire de chauffer, ce qui rend probable une transposition thermique; cependant, le résultat de l'action de l'acide propionique montre bien qu'il s'agit en grande partie d'une attaque nucléophile sur le C_2.

2° Les amines secondaires conduisent à une aminocétone **7** :

$$\mathbf{2} + HNR'_2 \rightarrow R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2-NR'_2 + AcNR'_2$$

(2 équival.) **7** **8**

la formation parallèle d'amide **8** suggère une attaque au niveau de l'acétate :

R—CH—CH(—O—)—O—C(=O)—CH₃ (HNR'₂) ⇌ R—CH(OH)—C(=O)H (HNR'₂) + AcNR'₂ **4**

7 ⇌ R—C(OH)=CH—NR'₂ ⇌(−H₂O) R—CH(OH)—CH(OH)NR'₂

Un intermédiaire α-hydroxycarbonyle ([6]) a effectivement été caractérisé récemment dans le cas d'un époxyacétate dérivé d'une cétone stéroïde ([7]), mais les auteurs ne parlent pas du mécanisme de sa formation, ni de celle d'amide.

3° De bons réactifs nucléophiles conduisent, avec un rendement quasi quantitatif, aux aldéhydes α-substitués correspondants, dont cette méthode constitue probablement la meilleure préparation dans les deux derniers cas ($Nu^- = \Phi S^-$ et NCS^-) [([9]) et ([10])].

R—CH(—O—)CH—OE (Nu⊖) ⟶ R—CH(Nu)—CHO (∼100%) **9a, b, c**

(*a*) I^- | acétone | 20° : E = Ac, COC_6H_5, $COC_6H_4p\text{-}NO_2$, -PO $(OEt)_2$,
(*b*) $C_6H_5S^-$ | DME | 20° : E = $-COC_6H_4\text{-}pNO_2$, -PO $(OEt)_2$,
(*c*) NCS^- | acétone | 20° : E = $-OPO(OEt)_2$.

4° Un résultat surprenant enfin, celui de l'action des organomagnésiens, qui ne produit pas d'alkylation ou d'arylation, traduisant une attaque nucléophile de l'époxyde par **Br** au niveau du C_2.

R—CH(2)(—O—)CH(1)—OE ⟶ (1) R'MgBr; 2) $H_3O^{\oplus}$) R—CH(Br)—CHO (∼100%) **10** (quelque soit E)

Rappelons qu'un résultat similaire a été observé avec les chloroépoxydes ([11]) alors que les époxyéthers subissent une attaque par R' du côté du C_1 ou se transposent éventuellement en méthoxycétone au préalable ([12]).

(*) Séance du 13 mai 1974.

(1) J. J. RIEHL, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 725.

(2) J. J. RIEHL, J. M. LEHN et F. HEMMERT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 224.

(3) *Voir Mechanisms of Molecular Migrations*, édité par B. S. THYAGARAJAN (Wiley-Interscience, 1971), III, p. 67-108 et références citées.

(4) Préparés, comme les époxyacétates, de façon quantitative par action d'un peracide sur les esters d'énols correspondants, en milieu aprotique; les benzoates et *p*-nitrobenzoates, non encore décrits, ont été préparés de façon classique à partir des aldéhydes, et les phosphates d'énols obtenus par une réaction de PERKOW sur les chloroaldéhydes (5).

(5) (*a*) J. L. KRAUS et G. STURTZ, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 4006; (*b*) G. PFEIFFER, A. GUILLEMONAT, J. C. TRAYNARD et E. GAYOU, *ibid.*, 1969, p. 1304.

(6) Pour **4** → **7** — il s'agit d'un mécanisme analogue à celui proposé et étayé par L. DUHAMEL et P. DUHAMEL, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 1999 pour la transposition aminoaldéhyde → aminocétone.

(7) C. L. HEWETT et D. S. SAVAGE, *J. Chem. Soc.* (C), 1969, p. 1880.

(8) J. J. RIEHL, A. FOUGEROUSSE et F. LAMY, *Tetr. Letters*, 1968, p. 4415.

(9) (*a*) P. DUHAMEL, L. DUHAMEL et J. CHAUVIN, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1233; (*b*) D. SEEBACH et M. TESCHNER, *Tetr. Letters*, 1973, p. 5113.

(10) P. SCHNEIDER, *Thèse 3e cycle*, Strasbourg, 1973.

(11) R. NOURI-BIMORGHI, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 2812.

(12) C. L. STEVENS et W. HOLLAND, *J. Org. Chem.*, 23, 1958, p. 781.

(13) Les composés (utilisés ou formés) nouveaux ont des données analytiques conformes à leur structure; les autres ont été identifiés par comparaison avec des échantillons authentiques préparés selon la littérature : **4** et **5** (14); **6** (15); **7** (6); **9** *a* (8); **9** *b* (9 *a*); **9** *c* (10).

(14) C. L. STEVENS, E. FARKAS et B. T. GILLIS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1959, p. 2695.

(15) F. LAMY, *Thèse 3e cycle*, Strasbourg, 1970.

Institut de Chimie,
Université Louis Pasteur,
B. P. n° 296/R 8,
67008 *Strasbourg-Cedex.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence du dopage du bioxyde de titane (anatase) sur les variations de sa conductivité électrique en fonction de la pression d'oxygène.* Note (*) de MM. **Jean-Marie Herrmann**, **Pierre Vergnon** et **Stanislas Jean Teichner**, présentée par M. Georges Champetier.

Le dopage de l'anatase par des ions tri- et pentavalents modifie la conductivité électrique dans des directions conformes aux règles de l'induction de valence (centres accepteurs créés par les ions Ga^{3+} et centres donneurs créés par les ions Nb^{5+}). Les centres accepteurs provoquent, de plus, l'ionisation totale des lacunes anioniques présentes dans le solide.

Il a été montré que le type de défauts de structure superficielle, lacunes anioniques ou cations interstitiels, créés à la surface du dioxyde de titane sous forme d'anatase, détermine le mécanisme réactionnel de l'oxydation catalytique de CO (mécanisme de Langmuir-Hinshelwood ou mécanisme de Rideal) ([1]). Les types de défauts présents à la surface de TiO_2 peuvent être identifiés par mesure de la conductivité électrique lorsque le solide est à l'état d'équilibre avec l'oxygène de la phase gazeuse. Par ailleurs, les propriétés électriques d'un oxyde semi-conducteur et en particulier de l'oxyde de titane peuvent être modifiées par l'incorporation d'impuretés hétérovalentes, tri- ou pentavalentes, de teneur contrôlée (effet de dopage) ([2]). Le but de ce travail consiste à mettre en évidence l'influence de l'incorporation de deux dopes, Ga^{3+} et Nb^{5+}, au sein de l'anatase sur sa conductivité électrique.

L'anatase pure est préparée par la méthode du réacteur à flamme oxhydrique ([3]). L'anatase dopée est préparée dans les mêmes conditions que l'anatase pure. Cependant au lieu d'injecter dans la flamme du tétrachlorure de titane pur, on injecte une solution du chlorure de l'ion hétérovalent dans le tétrachlorure de titane liquide. Les solides obtenus ont tous la même texture et sont constitués de grains polyédriques, homodispersés (diamètre moyen voisin de 150 Å) et non poreux. Les aires spécifiques sont respectivement égales à 98 m^2/g pour TiO_2 pur, 110 m^2/g pour TiO_2—Ga et 119 m^2/g pour TiO_2—Nb. Les échantillons dopés ont une teneur en hétérocations bien déterminée, sans gradient de concentration au sein de la masse. Leurs teneurs respectives sont de 0,81 atome Ga % et 0,17 atome Nb %.

Ces deux cations ont été choisis en raison de leur valence stable, de leur facile insertion dans la maille de TiO_2 due en particulier aux valeurs de leur rayon ionique qui sont très proches de celle de Ti^{4+} (0,68 Å). La conductivité électrique σ est mesurée en courant continu à l'aide d'un iso-R-mètre « Lemouzy » dans une cellule décrite antérieurement ([4]).

Les échantillons choisis (TiO_2 pur, TiO_2—Ga et TiO_2—Nb) ont été préalablement traités sous vide (10^{-6} Torr) pendant 15 h à 575° C. L'oxygène est ensuite introduit et les isothermes $\log \sigma = f(\log p_{O_2})$ sont obtenues à 575° C pour des pressions variant de 10^{-2} à 160 Torr.

La figure montre tout d'abord que les valeurs de la conductivité électrique σ se rangent qualitativement selon l'ordre suivant :

$$\sigma(TiO_2-Ga) < \sigma(TiO_2) < \sigma(TiO_2-Nb),$$

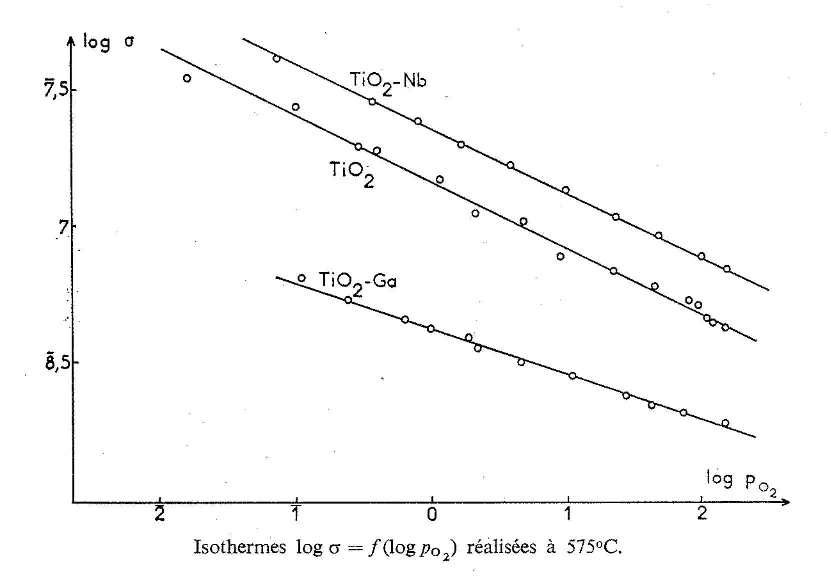
conformément à ce qui a été trouvé pour le rutile (2).

Les valeurs des pentes des isothermes sont respectivement égales à — 1/4,2 pour TiO_2 pur, — 1/4,2 pour TiO_2—Nb et — 1/5,7 pour TiO_2—Ga.

La valeur de l'exposant n dans l'expression

$$\sigma = k\,p_{O_2}^{-1/n},$$

peut être reliée à la nature des défauts de structure présents dans l'anatase (5). En effet lorsque les défauts de structure sont des lacunes anioniques, la valeur de n est égale à 4 si les lacunes sont ionisées une seule fois et elle est égale à 6 si les lacunes sont totalement ionisées.



Isothermes $\log \sigma = f(\log p_{O_2})$ réalisées à 575°C.

Par ailleurs, si les défauts majoritaires sont des ions titane interstitiels, la valeur de n est égale à 5.

En général, les résultats sont plus complexes, avec des valeurs fractionnaires de n. Cependant, on peut rencontrer des cas simples qui se rapprochent des valeurs théoriques énoncées plus haut.

Dans le cas présent pour TiO_2 pur et TiO_2—Nb, il apparaît que les valeurs de l'exposant n sont égales entre elles et proches de 4 ($n = 4,2$). De ce fait, il est tentant de conclure à une présence prépondérante de lacunes anioniques ionisées une fois (entités positives par rapport au réseau). Par contre dans le cas de TiO_2—Ga, la valeur de n étant proche de la valeur 6, il semble que les lacunes anioniques soient totalement ionisées.

Le dopage de l'anatase finement divisée se traduit donc par la modification des propriétés suivantes :

a. L'incorporation d'ions Ga^{3+} provoque une diminution de la conductivité électrique par rapport à l'anatase pure de même texture, alors que celle d'ions Nb^{5+} provoque une augmentation. Ainsi conformément à la théorie de l'induction de valence, les ions trivalents se comportent comme des accepteurs d'électrons tandis que les ions pentavalents se comportent comme des centres donneurs.

b. La présence d'ions hétérovalents ne modifie pas la nature des défauts créés après traitement sous vide à 575°C (lacunes anioniques), mais elle influe sur la densité électronique du solide. Les centres donneurs créés par les ions Nb^{5+} augmentent la concentration en électrons de conduction sans que ceux-ci comblent les pièges constitués par les lacunes anioniques par suite de la faible valeur de l'énergie de première ionisation ([6]). Il en résulte une isotherme $\log \sigma = f(\log p_{O_2})$ de même pente que celle relative à TiO_2 pur, mais située au-dessus (*fig.* 1). Inversement, la présence de centres accepteurs créés par les ions Ga^{3+} provoque une diminution de la concentration en électrons de conduction qui proviennent essentiellement de l'ionisation des lacunes anioniques qui ont alors tendance à s'ioniser complètement (passage pour l'exposant n de la valeur de 4,2 à la valeur de 5,7, proche de 6).

Ainsi à partir de l'étude isotherme de la conductivité électrique de l'anatase finement divisée, en fonction de la pression partielle d'oxygène, il est possible de mettre en évidence un effet de dopage. Les ions pentavalents Nb^{5+} jouent le rôle de centres donneurs (augmentation de σ) tandis que les ions trivalents Ga^{3+} jouent le rôle de centres accepteurs (abaissement de σ) provoquant de ce fait l'ionisation totale des lacunes anioniques créées initialement par le traitement préalable sous vide à 575° C.

(*) Séance du 27 mai 1974.

([1]) J. M. Herrmann, *Thèse*, n° 201, Lyon, 1973.
([2]) G. H. Johnson, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 36, 1953, p. 97.
([3]) M. Formenti, F. Juillet, P. Meriaudeau, S. J. Teichner et P. Vergnon, *J. Coll. Inter. Sci.*, 39, 1972, p. 79.
([4]) B. Arghiropoulos et S. J. Teichner, *J. Catal.*, 3, 1964, p. 477.
([5]) J. M. Herrmann, P. Vergnon et S. J. Teichner, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1972, p. 3034.
([6]) R. G. Breckenridge et W. R. Hosler, *Phys. Rev.*, 91, 1953, p. 793.

Institut de Recherches sur la Catalyse,
39, *boulevard du* 11-*Novembre*-1918,
69626 *Villeurbanne.*

CATALYSE. — *Effet magnétique de la chimisorption d'hydrogène sur du fer divisé.* Note (*) de MM. **Michel Helle**, **Jean Grimblot** et **Jean-Pierre Beaufils**, présentée par M. Paul Laffitte.

Dans un travail précédent ([1]), nous avons montré qu'il était possible de préparer des dispersions de fer sur alumine dont la fraction d'atomes de fer exposés en surface est connue et peut atteindre 1. De telles dispersions sont susceptibles de présenter le phénomène de superparamagnétisme ([2]) à condition que le fer en monocouche soit ferromagnétique.

Partie expérimentale. — Pour étudier ce phénomène nous avons mesuré, par la méthode de Faraday ([3]), la susceptibilité magnétique d'échantillons, réduits à 450° C pendant 12 h et maintenus sous hydrogène. Un électro-aimant « Baudouin » E 115, relié

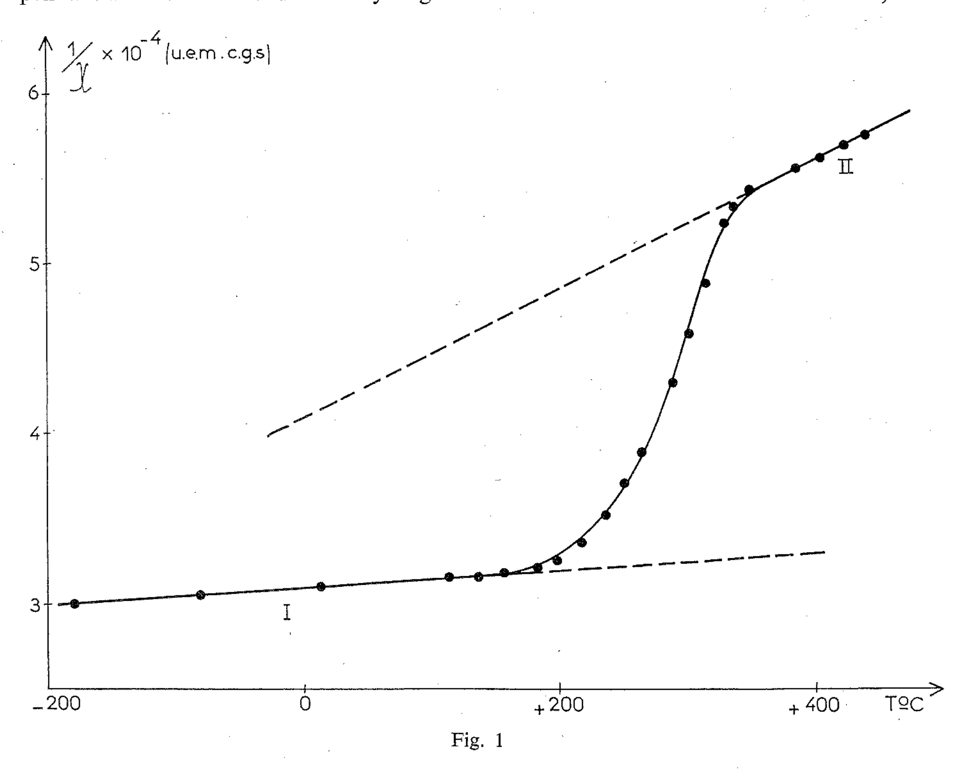


Fig. 1

à une alimentation stabilisée « Sodilec », comportait un entrefer dans lequel régnait un champ magnétique H tel que H (dH/dx) soit constant, x hauteur de l'échantillon dans l'entrefer. La force proportionnelle à H (dH/dx) était mesurée au moyen d'une électrobalance « Cahn R. G. » de sensibilité nominale 0,1 μg. Le montage était étalonné au moyen de sel de Mohr.

Résultats. — La figure 1 représente les variations de l'inverse de la susceptibilité magnétique d'un échantillon en fonction de la température. La courbe présente deux segments de droite, pour lesquels la loi de Curie est donc vérifiée, raccordés par une portion intermédiaire.

On peut interpréter ce fait en considérant que la portion de basse température (I) correspond à un échantillon qui a chimisorbé de l'hydrogène, tandis que la portion de haute température (II) correspond à un échantillon dont l'hydrogène a été désorbé.

D'après la théorie de Langevin, les pentes des droites de la figure 1 sont égales à $3\,k/N\mu^2$ où k est la constante de Boltzman et N le nombre de moments magnétiques de valeur μ dans un gramme de l'échantillon.

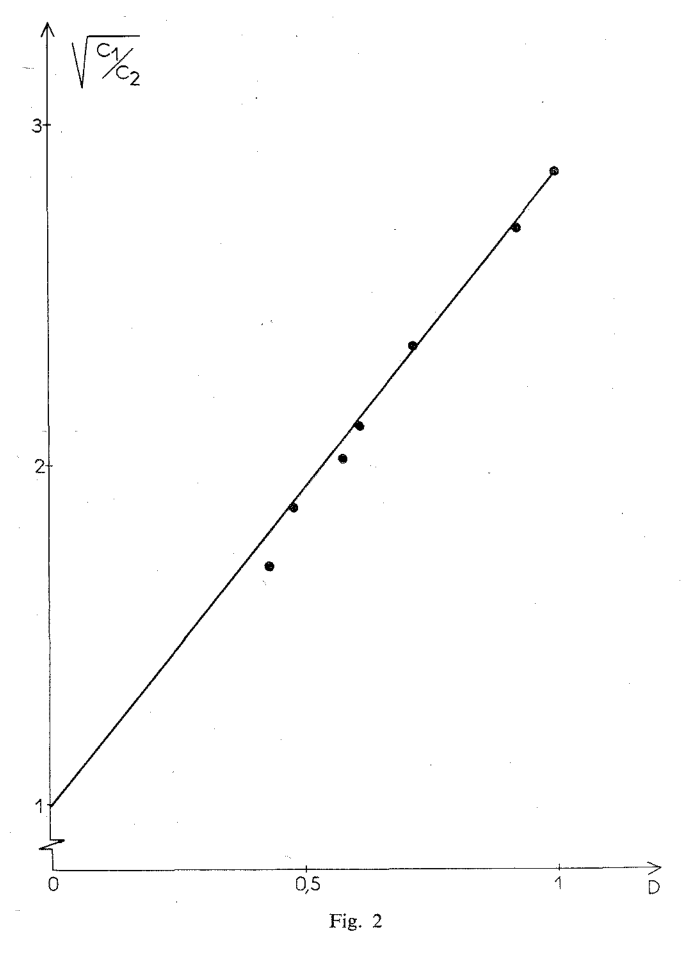


Fig. 2

On constate que les valeurs C_1 et C_2 de $N\mu^2$ sont, pour les deux domaines de température, trop élevées pour pouvoir être attribuées à du paramagnétisme ordinaire. Il s'agit donc de superparamagnétisme : μ est le moment magnétique d'un domaine ferromagnétique comportant p atomes, et il y a N monodomaines par gramme d'échantillon. En toute rigueur N, μ, p sont des valeurs moyennes.

Dans le domaine de haute température on peut penser que les p atomes de fer sont équivalents et contribuent chacun par la valeur μ_F au moment magnétique d'un domaine. On a $\mu_2 = p\,\mu_F$.

μ_2, valeur de μ dans le domaine de haute température.

On constate que la chimisorption d'hydrogène augmente le moment magnétique de chaque domaine dont le nombre total p d'atomes ne change évidemment pas. Si on admet que l'augmentation de moment par atome superficiel est $\Delta\mu$ et que le nombre d'atomes superficiels est p_S, on a $\mu_1 = p\ \mu_F + p_S\ \Delta\mu$.

μ_1, valeur de μ dans le domaine de basse température.

Le rapport μ_1/μ_2 est accessible expérimentalement et on a

$$\frac{\mu_1}{\mu_2} = \sqrt{\frac{C_1}{C_2}} = 1 + \frac{p_S}{p}\left(\frac{\Delta\mu}{\mu_F}\right).$$

La fraction d'atomes de fer exposés en surfaces $p_S/p = D$ a été déterminée dans le travail déjà cité (1). La figure 2 représente, pour une série d'échantillons, les variations de $\sqrt{C_1/C_2}$ en fonction de D. On constate que la relation (1) est bien vérifiée. La pente de la droite obtenue est égale à

$$\frac{\Delta\mu}{\mu_F} = 1{,}83.$$

Martin et coll. (4) ont trouvé que la chimisorption d'une molécule d'hydrogène sur un échantillon de fer divisé provoque une augmentation de moment magnétique égale à $3{,}7 \pm 0{,}4$ magnétons de Bohr (μ_B). En prenant pour μ_F la valeur communément admise de $2{,}22\ \mu_B$, nous déduisons de nos mesures $\Delta\mu = 4{,}06\ \mu_B$.

Comparant au résultat de Martin, nous en déduisons que, si le comportement du fer est le même dans les deux cas, il y a une molécule d'hydrogène adsorbée par atome de fer.

(*) Séance du 27 mai 1974.

(1) J. Grimblot, J. Pommery et J. P. Beaufils, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1973, p. 2904.
(2) G. A. Martin, *J. Chim. Phys.*, 66, 1969, p. 140.
(3) P. W. Selwood, *Magnetochemistry*, Interscience Publishers Inc., New-York, 1956, p. 26.
(4) J. Desportes, J. P. Rebouillat, R. Dutartre, J. A. Dalmon et G. A. Martin, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 1393.

Laboratoire de Catalyse
et Physicochimie des Surfaces,
Équipe de recherche associée au C. N. R. S.,
Université des Sciences et Techniques
de Lille,
B. P. nº 36,
59650 *Villeneuve d'Ascq.*

ÉLECTROCHIMIE. — *Influence du silicium sur la corrosion intergranulaire du nickel.* Note (*) de MM. **Luc Beaunier** et **Michel Froment**, présentée par M. Jean Wyart.

Examen en microscopie électronique à balayage de la corrosion intergranulaire du nickel contenant jusqu'à 4 % de silicium; l'attaque est effectuée par maintien potentiostatique dans une solution aqueuse d'acide sulfurique. On montre que les caractéristiques géométriques du sillon d'attaque peuvent être rattachées à l'évolution, en fonction de la teneur en silicium, du courant de dissolution générale et du courant au niveau des joints. Le parallélisme étroit entre l'attaque et l'énergie des joints de grains laisse supposer une ségrégation du silicium dans les zones intergranulaires.

Les phénomènes de corrosion intergranulaire en milieu très oxydant, présentés par les aciers inoxydables, ont été attribués par certains auteurs à une ségrégation d'impuretés au niveau des joints de grains [(1), (2)]. Avec des nuances d'aciers inoxydables contenant de faibles teneurs en impuretés, des corrélations ont d'ailleurs été établies entre leur compor-

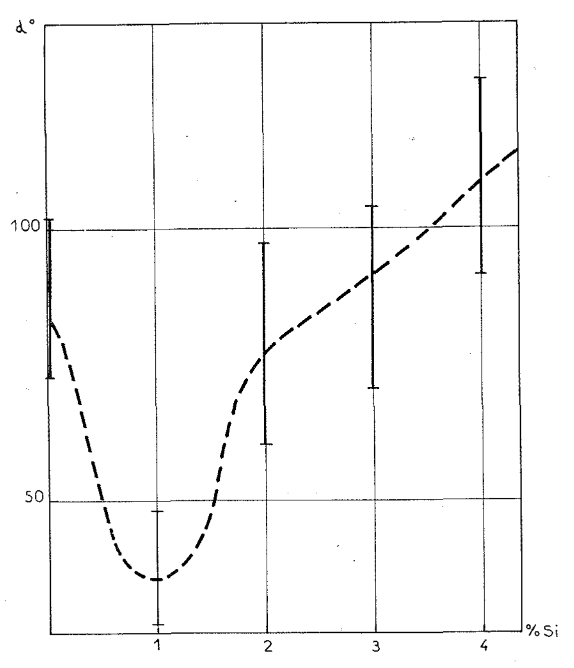


Fig. 1. — Influence de la teneur en silicium du nickel sur l'angle α d'ouverture des sillons intergranulaires; attaques potentiostatiques, Q = 20 C/cm².

tement en milieu très oxydant et la ségrégation de phosphore et de silicium dans les joints, détectée par spectroscopie d'électrons Auger sur des fractures intergranulaires (3). Par ailleurs, nous avons étudié l'influence du silicium sur la corrosion intergranulaire et l'énergie des joints d'aciers inoxydables austénitiques à 16 % de chrome et 14 % de nickel. Nous avons trouvé qu'une teneur en silicium voisine de 1 % entraîne un maximum de la corrosion intergranulaire et de l'énergie des joints; nous avons montré que ces résultats pouvaient s'expliquer par la ségrégation du silicium au niveau des joints de grains (4).

Cette Note est consacrée à l'étude du comportement des joints de grains du nickel en présence de silicium. Le nickel utilisé contient en poids : Mn 0,0013 %; Si < 0,003 %; Cu < 0,001 %; Fe 0,006 %. Il a servi à préparer des échantillons contenant 1, 2, 3 et 4 % de silicium; ces échantillons ont subi des traitements de 24 h entre 800 et 1 150°C. L'attaque est effectuée dans une solution aqueuse d'acide sulfurique (2 N) maintenue à 21C°. Les tracés potentiocinétiques des courbes de polarisation permettent de déterminer pour

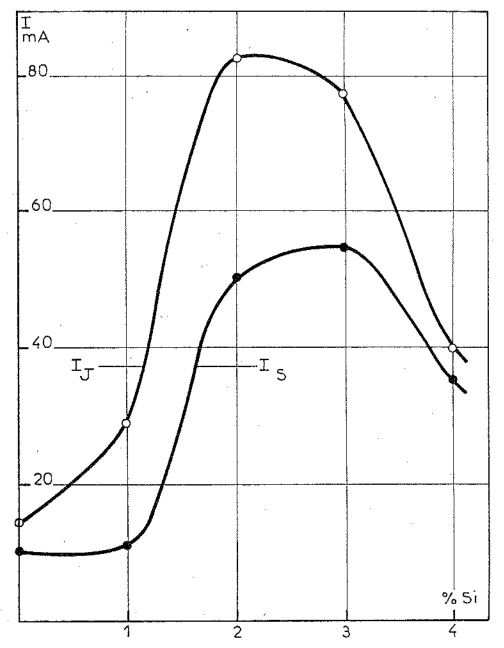


Fig. 2. — Influence de la teneur en silicium du nickel sur le courant de dissolution I_S mesuré (pour 0,5 cm²) et le courant I_J calculé par la formule (1).

chaque nuance la tension correspondant au début du domaine de transpassivité. Un maintien potentiostatique conduit alors à une attaque régulière et reproductible. Après attaque, les échantillons sont observés en microscopie électronique à balayage.

On constate tout d'abord que le sillon d'attaque a une forme triangulaire très nette comme dans le cas des aciers inoxydables [(4), (5)]. En effectuant des attaques en fonction de la quantité d'électricité ayant traversé la cellule, on trouve qu'entre 2 et 200 C/cm² le profil du sillon se conserve. Les mesures effectuées sur les clichés et reportées sur la figure 1 montrent que pour chaque nuance l'angle α d'ouverture du sillon d'attaque se situe autour d'une valeur moyenne; la dispersion observée est due aux diverses valeurs de la désorientation présentées par les joints. Comme dans le cas des aciers inoxydables austénitiques, l'angle est très aigu pour 1 % en silicium et s'ouvre pour des teneurs plus élevées. Pour les teneurs en silicium de 2, 3 et 4 %, nous avons observé simultanément une augmentation du nombre de macles et une anisotropie de la dissolution des grains de plus en plus accusée.

Dans une Note précédente (5), nous avons proposé un mécanisme d'attaque des joints de grains faisant intervenir : une vitesse d'attaque générale V_S, à laquelle nous associons

le courant de dissolution générale I_S mesuré pendant le maintien potentiostatique, et une vitesse d'attaque V_J du joint de grains qui correspond à un courant I_J non mesurable directement. Les courants I_S et I_J sont reliés à la géométrie du sillon par son angle d'ouverture α :

$$\frac{I_J}{I_S} = \frac{1}{\sin(\alpha/2)}. \tag{1}$$

Cette relation permet d'évaluer I_J. La figure 2 donne pour les diverses teneurs en silicium les valeurs des courants I_S mesurés et I_J calculés grâce à la formule précédente. On remarque que la différence entre I_S et I_J croît jusqu'à 2 % en silicium. En fait, c'est le rapport I_J/I_S qui

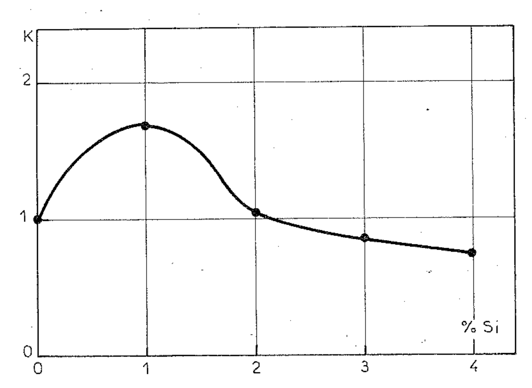


Fig. 3. — Évolution du facteur K défini par la formule (2), en fonction de la teneur en silicium du nickel.

conditionne l'importance de l'attaque intergranulaire. En effet, si la valeur de I_S représente le courant de dissolution des faces du sillon ([5]), il correspond aussi à l'épaisseur de matière enlevée par dissolution générale à l'intérieur des grains. Afin d'isoler le rôle du silicium, nous avons considéré le rapport I_J/I_S. En prenant le nickel comme référence, nous calculons un facteur K défini par

$$\left(\frac{I_J}{I_S}\right)_{x\,\%\,\mathrm{Si}} = K\left(\frac{I_J}{I_S}\right)_{0\,\%\,\mathrm{Si}}. \tag{2}$$

Le facteur K qui caractérise alors uniquement l'influence du silicium est reporté sur la figure 3. On voit que jusqu'à 2 % le silicium accentue le phénomène de corrosion intergranulaire par rapport au nickel ($K = 1$), avec un maximum pour une teneur en silicium de 1 %. Au-delà de 2 %, le silicium au contraire entraîne une diminution de la corrosion intergranulaire ($K < 1$) par rapport à celle présentée par le nickel. Si l'on se reporte à la figure 2, cela signifie que I_J décroît plus vite que I_S, c'est-à-dire que le joint de grains s'attaque moins rapidement. Ce phénomène présente un parallélisme étroit avec la diminution de l'énergie de défaut d'empilement qui se manifeste par une densité élevée de macles aux fortes teneurs en silicium. Le silicium a également une influence notable sur l'énergie des joints. Ainsi, l'autodiffusion intergranulaire du traceur 63 Ni a été étudiée entre 800 et 1 100°C sur les mêmes nuances ([6]). Les énergies de joints calculées à partir de la formule de Borisov sont comprises entre 700 et 750 ergs/cm^2; un maximum est

observé pour une teneur en silicium de 1 %; au-delà de 2 % en silicium, l'énergie des joints est inférieure à celle présentée par les joints du nickel. La ségrégation du silicium dans les zones intergranulaires est très probablement à l'origine des phénomènes observés. Nous nous efforçons actuellement d'en déterminer l'importance.

(*) Séance du 5 juin 1974.

(1) K. T. Aust, J. S. Armijo, E. F. Koch et J. H. Westbrook, *Trans-A. I. M. E.*, 61, 1968, p. 270

(2) J. S. Armijo, *Corrosion*, 24, 1968, p. 24.

(3) A. Joshi et D. F. Stein, *Corrosion*, 28, n° 9, 1972, p. 321.

(4) A. Desestret, M. Froment et P. Guiraldenq, *Mémoires Scientifiques Rev. Métallurg.*, 56, n° 5, 1969, p. 389.

(5) L. Beaunier et M. Froment, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 667.

(6) W. Assassa et P. Guiraldenq, *Comptes rendus*, 279, série C, 1974, p. 59.

Groupe de Recherche n° 4
du C. N. R. S.
(Physique des Liquides et Électrochimie),
associé à l'Université Paris VI,
4, place Jussieu,
75230 Paris-Cedex 05.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Géométrie du glissement d'alliages fer-silicium, soumis à une déformation par cisaillement avec application d'une contrainte normale de compression.* Note (*) de MM. **Claude Roche** et **Jean Rieu**, présentée par M. Georges Chaudron.

La géométrie du glissement des métaux cubiques centrés déformés par essai de cisaillement, avec application d'une contrainte normale de compression, est différente de celle que l'on observe par flexion ou par compression. Nous suggérons que ce comportement est lié à la valeur de la contrainte normale qui est notablement plus faible dans l'essai de cisaillement.

Dans la déformation des métaux cubiques centrés, les plans de glissement, en général non cristallographiques, sont en zone autour des vecteurs de type ⟨ 111 ⟩. La géométrie du glissement que nous obtenons par essai de cisaillement avec application d'une contrainte normale de compression est différente de celle que l'on observe à la suite d'essais de

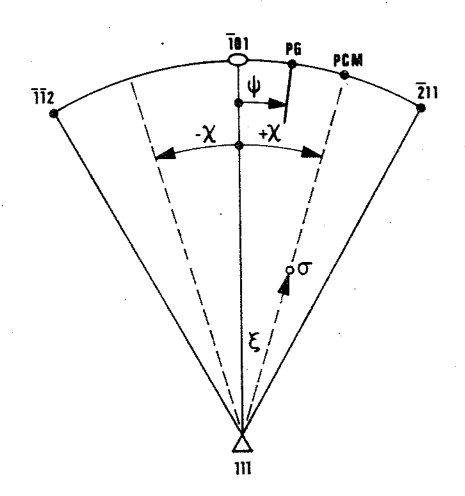


Fig. 1. — Projection stéréographique de pôle ⟨ 111 ⟩.

compression ou de flexion. L'essai de cisaillement permet d'appliquer sur tout plan en zone autour de ⟨ 111 ⟩ un vecteur contrainte mieux défini que dans le cas de l'essai de compression ou de flexion.

Nous caractériserons un échantillon soumis à une déformation par les angles de Taylor ξ et χ représentés sur une projection stéréographique de pôle ⟨ 111 ⟩, axe du vecteur de Burgers actif (*fig.* 1). ξ est l'angle entre le vecteur contrainte et la direction de glissement. χ est l'angle entre le pôle du plan de cisaillement maximal (PCM) et le pôle du plan ($\bar{1}01$). Les angles χ sont comptés positivement sur la droite du schéma et négativement sur la gauche. La direction de glissement sur le PCM d'orientation (ξ, + χ) pour une déformation par traction est la même que celle de la déformation par compression sur le PCM d'orientation (ξ, —χ) [1].

Nous définirons l'angle Ψ comme l'angle entre le plan de glissement actif (PG) et le plan ($\bar{1}01$).

Des études [(2), (3), (4), (5)] effectuées sur des alliages fer-silicium ont montré qu'à la température ambiante et pour 3 % de silicium des monocristaux déformés à vitesse lente ($\dot{\varepsilon}$ compris entre 10^{-6} et $10^{-3}\ s^{-1}$) le glissement a lieu suivant le plan de cisaillement maximal pour $\chi > 0$ en compression et $\chi < 0$ en traction, et suivant des plans déviés du PCM vers ($\bar{1}01$) pour $\chi < 0$ en compression et $\chi > 0$ en traction (*fig.* 2). Pour des teneurs en silicium plus élevées (6 à 7 % en poids), les publications font état d'une déviation du plan de glissement du PCM vers le plan (110) le plus proche pour $\chi > 0$ en compression et $\chi < 0$ en traction. Par contre pour $\chi < 0$ en compression et $\chi > 0$ en traction, le glissement se produit sur le plan de type (110).

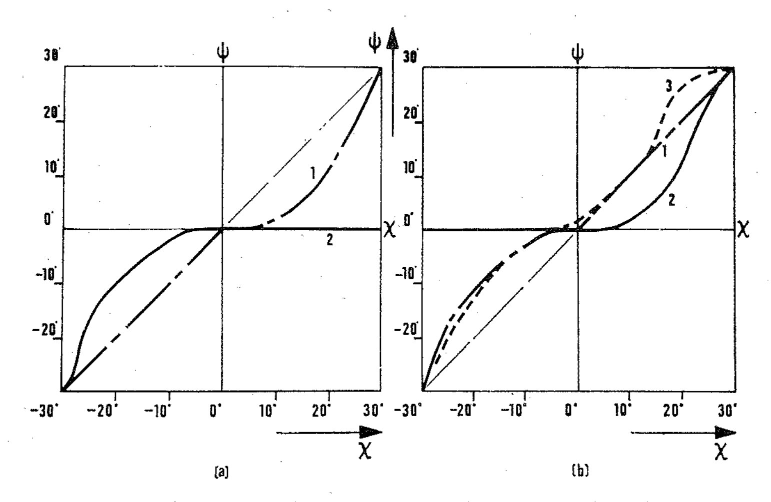


Fig. 2. — Courbes $\Psi(\chi)$ obtenues à la température ambiante par traction (*a*) et compression (*b*) sur différents alliages.

(1) Fe-Si 3 % en poids; (2) Fe-Si 6,5 % en poids; (3) Nb-Mo 5 % atomique.

Pour des vitesses de déformation plus élevées ($\dot{\varepsilon} \sim 10^2\ s^{-1}$) et pour des teneurs en silicium de 3 à 5,5%, le glissement est cristallographique sur (110), que ce soit par traction ou par compression.

La géométrie du glissement n'est pas affectée, à la température ambiante, par une variation de l'angle ξ, c'est-à-dire par une variation des composantes de la contrainte autres que la cision.

Nous avons obtenu des courbes $\Psi(\chi)$ à l'aide d'un dispositif de cisaillement décrit précédemment (6), dans lequel nous pouvons faire varier la contrainte normale au plan de cisaillement maximal indépendamment de la cision.

Les essais ont été effectués, à la température ambiante, sur des monocristaux d'alliage fer-silicium dont la teneur en silicium varie entre 3 et 4 % en poids. La vitesse de cisaillement est de $\dot{\gamma} = 8.10^{-3}\ s^{-1}$, la contrainte normale en compression sur le PCM étant maintenue à 5 kgf/mm². Les essais sont interrompus lorsque le cisaillement atteint une valeur $\gamma = 0,20$. Un polissage électrolytique suivi d'une attaque chimique révèle les lignes de glissement. La géométrie du glissement est déterminée par la mesure des angles de lignes de glissement avec un axe d eréférence, sur deux plans perpendiculaires. Les résultats

sont représentés sur un diagramme (Ψ, χ) par deux courbes correspondant à deux teneurs moyennes en silicium de 3 et 4% respectivement (*fig.* 3).

On remarque que pour les valeurs positives de χ, le glissement est dévié vers le plan (110) pour $\chi < 15°$ et vers (112) pour $\chi > 15°$. Cette déviation étant d'autant plus forte que la teneur en silicium est élevée. Pour les valeurs de $\chi < 0$ le glissement se produit sur (110) pour $\chi > -15°$ alors que pour $\chi < -15°$ le glissement, non cristallographique est dévié de (110) vers (112).

Si pour les valeurs négatives de χ, la courbe Ψ (χ) a la même allure que les courbes obtenues par compression ou flexion, avec toutefois un domaine de glissement cristallographique sur (110) plus important, il faut noter une différence importante entre les courbes pour les valeurs positives de χ.

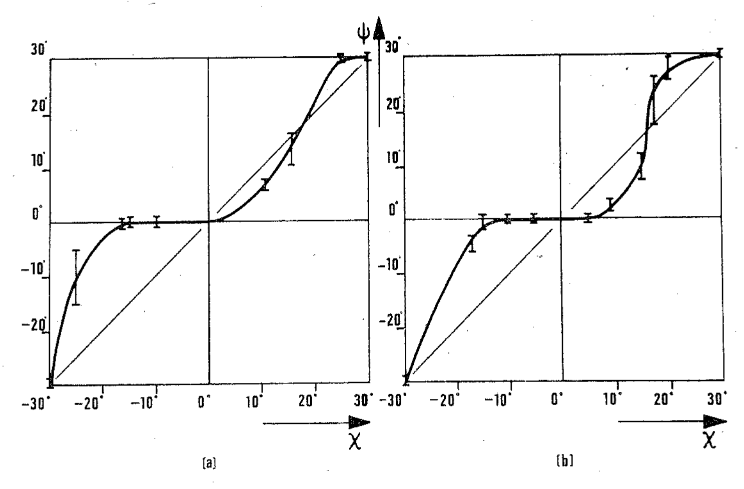


Fig. 3. — Courbes Ψ (χ) obtenues par cisaillement avec contrainte normale de compression $\sigma_n = 5$ kgf/mm².

(*a*) Fe-Si 3 % en poids; (*b*) Fe-Si 4 % en poids.

La déviation vers (110) du plan de glissement a été observée ([5]), mais pour $0 < \chi < 30°$, alors que nous ne l'observons que pour $0 < \chi < 15°$. La déviation vers (112) que nous obtenons pour $\chi > 15°$ a déjà été observée, mais sur des alliages Nb-5 % Mo en compression ([7]).

Il nous semble que cette différence de géométrie du glissement du Fe-Si est due à la différence des modes d'application et de niveau des contraintes. En effet, dans un essai de compression ou de flexion, les composantes de la contrainte rapportée au plan de glissement sont dépendantes les unes des autres et, en particulier, la contrainte normale, du même ordre que la cision, varie avec celle-ci. Par contre, notre dispositif de cisaillement permet d'appliquer une contrainte normale σ_n au plan de cisaillement, indépendante de la cision. Dans cette série d'essais, σ_n était maintenue à une valeur constante notablement plus faible (dans un rapport de 1 à 4) que dans les essais de compression ou de flexion.

Les modèles de dissociation des dislocations ([8]), permettent de penser que la contrainte normale joue un rôle non négligeable dans la géométrie du glissement. Des essais sont en cours pour vérifier expérimentalement ces hypothèses.

(*) Séance du 13 mai 1974.

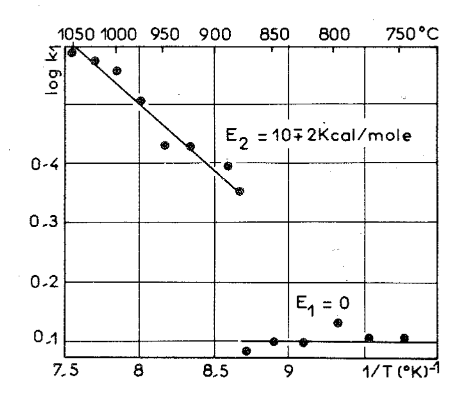
(1) C. E. ELAM, *The distorsion of metal crystals*, 1935, Oxford University Press.
(2) B. SESTAK, N. ZARUBOVA et V. SLADEK, *Can. J. Phys.*, 45, 1967, p. 1031.
(3) B. SESTAK et J. BLAHOVEC, *Phys. Stat. Sol.*, 40, 1970, p. 599.
(4) B. SESTAK et N. ZARUBOVA, *Phys. Stat. Sol.*, 10, 1965, p. 239.
(5) T. TAOKA, S. TAKEUCHI et E. FURUBAYASHI, *J. Phys. Soc. Japan*, 19, 1964, p. 701.
(6) J. M. DURANSEAUD, F. LEROY et C. GOUX, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1763.
(7) D. STATHAM, D. VESELY et J. W. CHRISTIAN, *Acta Met.*, 18, 1970, p. 1243.
(8) V. VITEK, *Phys. Stat. Sol.*, 22, 1967, p. 453.

École des Mines de Saint-Étienne,
Département de Métallurgie,
158 *bis, cours Fauriel,*
42023 *Saint-Étienne-Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Contribution à l'étude de la cinétique et du mécanisme d'oxydation du titane aux basses pressions d'oxygène* (1). Note (*) de MM **Dominique Simon**, **Bernard Devillers** et **Jean Bardolle**, présentée par M. Georges Chaudron.

Une étude cinétique de l'oxydation du titane a été réalisée par microgravimétrie entre 1,9 et $9,5 \times 10^{-5}$ torr et de 600 à 1050°C. On observe dans tout le domaine de température considéré au début de la réaction un processus linéaire, non activé en dessous du point de transformation du titane, et d'énergie d'activation 10 ± 2 kcal/mole au dessus. Une interprétation des résultats cinétiques basée sur la théorie du complexe activé et l'application de la thermodynamique statistique conduit à préciser le mécanisme en dessous du point de transformation.

Parmi les recherches effectuées sur l'oxydation du titane il convient de citer plus particulièrement les travaux de Kofstad (2), Stringer (3), Rosa (4), Carpenter et Mair (5). Les nombreuses données concernant l'oxydation de ce métal à la pression atmosphérique ont été résumées par Béranger (6). Dans le présent travail nous avons réalisé une étude



cinétique de la réaction de l'oxygène avec échantillons polycristallins sous des pressions variant de 1,9 à $9,5 . 10^{-5}$ Torr et pour des températures comprises entre 600 et 1 050°C.

La préparation de la surface des polycristaux est la suivante : après polissage mécanique, ils sont chauffés à 800°C, sous vide, pendant 24 h, polis électrolytiquement, et de nouveau chauffés sous vide à 800°C pendant 24 h. Nous nous limiterons ici à l'étude cinétique réalisée entre 700 et 1 050°C et pour des pressions telles que les lois restent dans tous les cas linéaires. On a la relation $\Delta m/S = kt$ [Δm : prise de masse; S : surface de l'échantillon; t : le temps; k : la constante de vitesse). Notre étude se réfèrera d'une part aux températures comprises entre 700 et 875°C, et d'autre part à celles supérieures à 882°C, le titane passant à cette dernière température d'un système hexagonal compact à un système cubique centré.

Pour les températures comprises entre 700 et 875°C et pour une pression de $1,9 . 10^{-5}$ Torr, la cinétique est linéaire et la vitesse k_1 est restée constante aux erreurs d'expériences près; elle est de l'ordre de 1,25 $\mu g . cm^{-2} . mn^{-1}$, c'est-à-dire que l'énergie d'activation de la réaction est nulle dans les conditions de nos expériences.

L'influence de la pression sur l'oxydation a été étudiée à une même température, 825°C, pour des pressions d'oxygène comprises entre 1,9 et $5,9.10^{-5}$ Torr. Nous trouvons une loi de la forme $k = a\,P_{O_2} - b$, avec

$$a = 8,3.10^4\ \mu g.cm^{-2}.mn^{-1}\ Torr^{-1} \qquad \text{et} \qquad b = 0,5\ \mu g.cm^{-2}.mn^{-1}.$$

Au-dessus du point de transformation Ti α → Ti β à 882°C le comportement du titane est tout à fait différent, et si au début de la réaction la cinétique reste linéaire, les prises de masse sont beaucoup plus importantes et les vitesses varient avec la température. L'influence de la pression a été étudiée à 975°C pour des pressions d'oxygène comprises entre 1,9 et $9,3.10^{-5}$ Torr. Nous trouvons comme précédemment une loi de la forme $k = a\,P_{O_2} - b$, avec

$$a = 2,55 \times 10^5\ \mu g.cm^{-2}.mn^{-1}.Torr^{-1} \qquad \text{et} \qquad b = 1,65\ \mu g.cm^{-2}.mn^{-1}.$$

Il y a donc dans les conditions de nos expériences proportionnalité de la vitesse de réaction à la pression d'oxygène.

La figure représente la courbe log k en fonction de 1/T pour les températures comprises entre 700 et 1 050°C. On notera que les points obtenus s'alignent sur deux droites distinctes; celle de plus basses températures correspond à une énergie d'activation nulle pour la réaction, celle de températures plus élevées à une énergie d'activation de 10 ± 2 kcal.

Dans le cas où E ≠ 0, nous pouvons appliquer un modèle de mécanisme réactionnel analogue à celui que nous avons donné pour le niobium (7). Le nombre u de molécules fixées par unité de temps et de surface peut être mis sous la forme

$$u = \frac{\sigma P_{O_2}}{\sqrt{2\pi m k T}} f(\theta),$$

σ représente la probabilité de fixation d'une particule de l'adsorbat; $f(\theta)$ est une fonction du taux de recouvrement. Nous avons trouvé pour les températures comprises entre 700 et 882°C une valeur de $\sigma f(\theta)$ constante et peu différente de 0,11; une expérience faite avec un monocristal d'orientation voisine de (0001) donne un résultat identique. Ceci nous montre que dans le cas de ce plan tout se passe comme si 11 % seulement de la surface était active. Comme dans le cas du niobium (7), nous considérons qu'un grand nombre de sites se trouvent bloqués de façon permanente par un composé de surface à structure bidimensionelle, les molécules d'oxygène venant se fixer dans les sites libres, et la surface d'un site correspondant à la section de la molécule d'oxygène supposée sphérique.

Le modèle de mécanisme réactionnel que nous avons adopté est le suivant :

$$O_{2(gaz)} \rightleftarrows \underset{\text{mobile}}{O^*_{2\,(\text{complexe activé})}} \rightarrow 2\,O_{(\text{chimisorbés})}$$

si l'on appelle k_r la constante de vitesse on trouve comme dans le cas du niobium (7) :

$$k_r = \frac{1}{f(\theta)} \frac{kT}{h} e^2\, e^{\Delta S^{0*}/R}.$$

Des données expérimentales de la vitesse v, de la concentration d'oxygène dans la phase gazeuse $|O_2|$ et de la valeur de $f(\theta)$ nous pouvons déduire ΔS^{0*} à 850°C. On a en effet

$v = k_r f(\theta) \mid O_2 \mid$. Ici v vaut 1,25 μg.cm^{-2}.mn^{-1} et $\mid O_2 \mid = 1{,}63.10^{11}$ molécules/cm^3, d'où $k_r f(\theta)$ est égal à 2 404,46 et l'on a

$$\boxed{\Delta S^{0*} = -49{,}7 \text{ cal.mole}^{-1}.\text{degré}^{-1}.}$$

L'application de la thermodynamique statistique au problème peut être tentée en supposant que la molécule d'oxygène activé mobile sur la surface possède deux degrés de translation parallèles à celle-ci, un degré de rotation avec un axe de rotation perpendiculaire à cette surface et un degré de vibration :

On a

$$\Delta S^{0*} = S^{0*}_{O_2} - S^{0}_{O_2(gaz)},$$

$$S^{0*}_{O_2} = S^{0*}_{tr} + S^{0*}_{rot} + S^{0*}_{vibr} + S^{0*}_{él} \quad \text{et} \quad S^{0}_{O_2} = S^{0}_{tr} + S^{0}_{rot} + S^{0}_{vibr} + S^{0}_{él}.$$

On a alors

$$\Delta S^{0*} = S^{0*}_{tr} - S^{0}_{tr} - \frac{S^{0}_{rot}}{2},$$

$$\Delta S^{0*} = \underbrace{[R \ln (32 \times 1\,123) + 65{,}8]}_{S^{0*}_{tv}} - 129 - \frac{13{,}092}{2}$$

et

$$\boxed{\Delta S^{o*}_{\text{théorique}} = -48{,}9 \text{ cal.mole}^{-1}.\text{degré}^{-1}.}$$

Cette dernière valeur diffère quelque peu de celle trouvée à partir des résultats cinétiques.

Au lieu de considérer les conditions standards, plaçons nous dans les conditions de nos expériences. On aura $\Delta G = 0$ à l'équilibre d'activation et $\Delta S^* = \Delta H^*/T$ et comme $\Delta H^* = E_a - 2\,RT$ et $E_a = 0$, ceci permet de déterminer la surface A sur laquelle se déplace une molécule activée O_2^* :

$$\Delta S^* = -2R = R \ln (32 \times 1\,123\,A) + 65{,}8 - S_{tr\,O_2(gaz)} - \frac{S_{rot}}{2}$$

$$= -3{,}974 = 1{,}987 \ln (32 \times 1\,123\,A) + 65{,}8 - 77{,}69 - \frac{13{,}092}{2};$$

d'où

$$\boxed{A = 0{,}040 \text{ cm}^2.}$$

On trouve par contre à partir des résultats cinétiques en appliquant la relation $v = (k\,T/h) \mid O_2^* \mid$:

$$\boxed{A = \frac{1}{\mid O_2^* \mid} = 0{,}060 \text{ cm}^2.}$$

La valeur de A ainsi trouvée diffère comme on le voit de celle obtenue à partir de ΔS^* et on voit que l'on trouve maintenant 16 molécules actives par centimètre carré, au lieu de 25. Cette différence résulte directement de l'écart déjà constaté entre ΔS^{0*} expérimental

et ΔS^{0*} théorique, égal à

$$-49,7-(-48,9) = -0,8 \text{ cal.mole}^{-1}.\text{degré}^{-1}.$$

Cet écart, à vrai dire peu important, pourraît être dû tout d'abord à une perte de degré de vibration des molécules actives ($-0,893$ cal.mole^{-1}.degré$^{-1}$). Ceci paraît toutefois difficile à admettre. Une autre explication serait que l'entropie électronique est différente pour la molécule active de celle de la molécule gazeuse.

L'application de la théorie du complexe activé et l'utilisation de la thermodynamique statistique conduisent donc, comme dans le cas du niobium (7), à un modèle satisfaisant pour le titane dans le domaine d'énergie d'activation nulle. Il restera à préciser le mécanisme au-dessus du point de transformation de ce métal.

(*) Séance du 11 mars 1974.

(1) Le présent travail a été effectué dans le cadre d'une recherche concertée sur programme (C. N. R. S.) et le métal, fourni par M. Langeron, contenait les principales impuretés suivantes en parties par million atomiques :

Fe	Zr	Cr	Al	O	Autres impuretés
152	89	55	50	89	à une teneur de l'ordre de (ou <) 1.10^{-6}

(2) Kofstad, *High Temperature oxydation of metals*, John Wiley and Sons, New York 1966.
(3) Stringer, *Acta Metallurgica*, 8, novembre 1960.
(4) C. J. Rosa, *Metallurgical Transaction*, 1, septembre 1970, p. 2517-2522.
(5) Carpenter et W. N. Mair, *J. Inst. Met.*, 88, 1959-1960.
(6) G. Béranger, *Journal de Corrosion*, Toulouse, 1970.
(7) D. Simon et J. Bardolle, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 1005.
(8) Kemball, *Proc. Roy. Soc.*, A 187, 1946, p. 73.

Centre de la Recherche de la Chimie de la Combustion et des Hautes Températures, C. N. R. S., 45100 Orléans

et

Laboratoire de Chimie des Solides, Faculté des Sciences, 45045 Orléans-Cedex.

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude des systèmes* $KReO_4$-K_2MoO_4 *et* $KReO_4$-K_2WO_4. Note (*) de MM. **Jean Thoret** et **Jean-Paul Silvestre**, présentée par M. Georges Champetier.

L'analyse thermique différentielle, la diffraction X et la spectrographie infrarouge ont permis de mettre en évidence et de caractériser les phases $K_3(MoO_4)(ReO_4)$ et $K_3(WO_4)(ReO_4)$. Ces deux composés, isotypes, cristallisent dans le système monoclinique.

Dans le cadre des recherches sur les possibilités de substitution des ions tétraédriques $(ReO_4)^-$, nous avons entrepris une étude des systèmes $MReO_4$-M_2XO_4 (M = élément alcalin, X = Mo ou W). La présente Note est relative aux résultats obtenus avec le potassium.

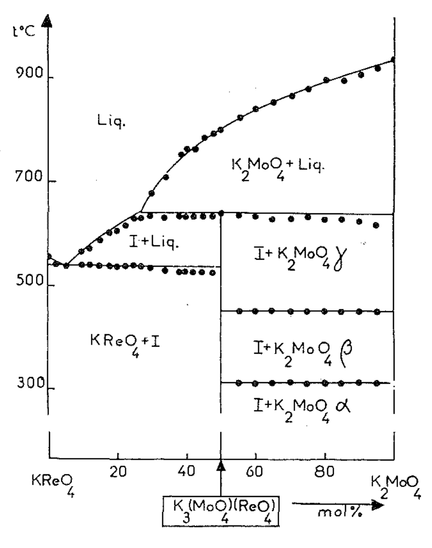


Fig. 1

Les réactions dans l'état solide sont réalisées par recuit de différents mélanges à 520°C, durant 24 h, dans des creusets en platine. Les diagrammes d'équilibre liquide-solide sont établis à partir des courbes d'échauffement par analyse thermique différentielle. L'identification des phases est obtenue par diffraction X sur poudre et monocristaux. Une seule phase quaternaire est mise en évidence pour un mélange équimoléculaire : K_3XReO_8 (X = Mo, W). Les diagrammes d'équilibre des deux systèmes sont analogues; ils présentent chacun deux invariants, un eutectique et un péritectique (*fig.* 1) :

	Eutectique E	Péritectique P
t (°C)	540	640
% moles K_2MoO_4	95	73
t°C	544	650
% moles K_2WO_4	95	80

Les composés K_3MoReO_8 et K_3WReO_8 sont à fusion non congruente.

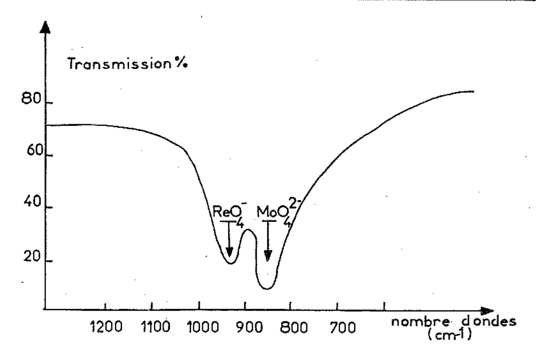


Fig. 2. — Spectre infrarouge de $K_3(ReO_4)(MoO_4)$

Les spectres de diffraction X montrent que les deux phases sont isotypes; celui de la phase K_3MoReO_8 est donné dans le tableau ci-dessous.

L'étude d'un monocristal de K_3MoReO_8 a permis de déterminer les données cristallographiques :

Phases	Système et symétrie	Paramètres			
		a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)
K_3MoReO_8..........	monoclinique, C 2/c	14,55	6,04	10,42	103,97
K_3WReO_8...........	monoclinique, C 2/c	14,59	6,06	10,44	103,90

Le spectre infrarouge (*fig.* 2) fait apparaître deux bandes à 916 et 835 cm^{-1}, longueurs d'onde de vibration des anions tétraédriques ReO_4^- et MoO_4^{2-} ou WO_4^{2-}.

Ainsi, la phase quaternaire K_3XReO_8 peut être considérée comme un sel double « molybdo-perrhénate » de potassium $K_3(MoO_4)(ReO_4)$ ou « tungsto-perrhénate » de potassium $K_3(WO_4)(ReO_4)$.

Phase $K_3(MoO_4)(ReO_4)$

I/I_0	d_{obs} (Å)	d_{cal} (Å)	h k l	I/I_0	d_{obs} (Å)	d_{cal} (Å)	h k l
5	7,041	7,061	2 0 0	1	2,348	2,342	2 2 2
99	5,069	5,055	0 0 2	5	2,296	2,295	4 2 0
14	4,691	4,684	1 1 1	47	2,226	2,226	4 2 $\bar{2}$
54	3,720	3,723	3 1 $\bar{1}$	9	1,971	1,977	4 2 2
27	3,531	3,531	4 0 0	11	1,965	1,965	2 2 $\bar{4}$
100	3,292	3,289	3 1 1	1	1,946	1,943	1 3 1
100	3,019	3,021	0 2 0	15	1,855	1,854	4 0 4
7	2,779	2,777	2 2 0	5	1,809	1,807	7 1 1
6	2,619	2,621	5 1 $\bar{1}$	22	1,794	1,791	3 3 1
12	2,597	2,593	0 2 2	5	1,768	1,766	8 0 0
2	2,540	2,538	2 2 $\bar{2}$				

(*) Séance du 5 juin 1974.

Université Paris VI,
E. R. n° 9 C. N. R. S.,
Laboratoire de Chimie minérale,
4, *Place Jussieu,*
75230 *Paris-Cedex* 05.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur une série de composés de formule* $MX_4(LH_2)$ *avec* $(M = Ni^{2+}, Cu^{2+}, Co^{2+}, Mn^{2+}; X = Cl, Br; LH = C_6H_5NH_3^+)$. Note (*) de M. **Gérard Brun**, présentée par M. Georges Champetier.

Les composés indiqués ont été préparés anhydres et hydratés avec six molécules d'eau. Dans les composés anhydres l'environnement du métal est de symétrie octaédrique (NiX_6 et MnX_6) ou tétraédrique (CoX_4 et CuX_4). Les spectres électroniques, basse température de $NiCl_4(\Phi NH_3)_2$ et $NiBr_4(\Phi NH_3)$ sont présentés.

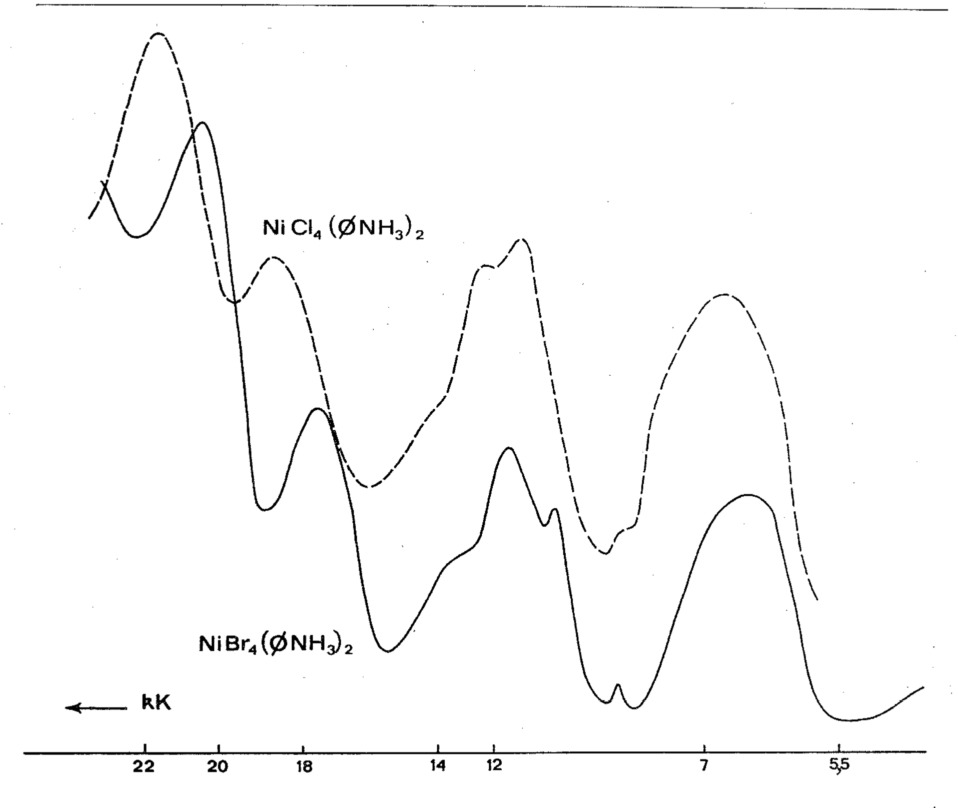
La cristallisation lente de solutions aqueuses contenant deux molécules d'halogénure d'anilinium pour une molécule d'halogénure métallique permet d'isoler une série de complexes de formule générale $MX_4(LH)_2, 6H_2O$ (pour M = Ni, Co, Mn et X = Cl et Br). Avec l'halogénure de cuivre le complexe cristallise anhydre à la température ambiante; le complexe du cobalt perd son eau de cristallisation presque spontanément dans les mêmes conditions. Nous avons étudié par thermogravimétrie la décomposition des complexes du nickel; on notera les étapes suivantes :

$$NiCl_4(\Phi NH_3)_2, 6H_2O \xrightarrow[-6H_2O]{60°C} NiCl_4(\Phi NH_3)_2 \xrightarrow[-2HCl]{100\text{-}150°C} NiCl_2(\Phi NH_2)_2 \xrightarrow[\text{décomposition}]{160°C}$$

En milieu alcool éthylique anhydre et avec les halogénures préalablement déshydratés on obtient directement les complexes $MX_4(LH)_2$ soit $NiCl_4(\Phi NH_3)_2$ orangé; $NiBr_4(\Phi NH_3)_2$ marron clair; $CuCl_4(\Phi NH_3)_2$ jaune clair; $CuBr_4(\Phi NH_3)_2$ brun, $CoCl_4(\Phi NH_3)_2$ et $CoBr_4(\Phi NH_3)_2$ bleus; $MnCl_4(\Phi NH_3)_2$ et $MnCl_4(\Phi NH_3)_2$ incolores. Des essais à partir des halogénures de nickel (chlorures et bromures) nous ont permis de préparer les composés correspondants avec la toluidine, xylidine et chloraniline (ortho, méta et para). Les cristallisations sont plus lentes et plus difficiles à obtenir. Avec le bromure d'O-toluidinium (ΦCH_3NH_3Br) selon les préparations nous avons obtenu deux produits de même composition $NiBr_4(O-tol\,H)_2$ et de couleurs différentes (marron clair ou bleu), sans que nous ayons pu définir les conditions respectives de cristallisation.

Les complexes de formule $MX_2(\Phi NH_2)_2$ isolés en cours de décomposition thermique ont été obtenus par ailleurs et cités de nombreuses fois dans la littérature (1). Il est intéressant de noter les modes d'environnement du métal tel qu'ils ont été alors définis à cause des ressemblances avec nos propres résultats : les complexes du nickel et du manganèse sont octaédriques du type Ni (Mn) X_4N_2; ceux du cobalt et du cuivre sont tétraédriques du type Co (Cu) X_2N_2.

Nous avons étudié des composés par spectroscopie ultraviolette visible sur poudre (méthode de réflexion diffuse). Dans les complexes hexahydratés $MX_4(LH)_2, 6H_2O$ le métal est au centre d'un octaèdre formé des six molécules d'eau. Dans les complexes anhydres on observe deux types d'environnement : octaédrique régulier (MCl_6 ou MBr_6) avec le nickel et le manganèse; tétraédrique régulier (MCl_4 ou MBr_4) avec le cobalt et le cuivre. Les deux types d'environnement sont observés pour les isomères $NiBr_4(\Phi-tol\,H)_2$, octaédrique pour le marron, tétraédrique pour le bleu.



Le tableau suivant présente les résultats obtenus à la température ambiante et à la température de l'air liquide pour les environnements $NiCl_6$ et $NiBr_6$ dans $NiCl_4 (\Phi\ NH_3)_2$ et $NiBr_4 (\Phi\ NH_3)_2$.

TABLEAU

	$NiCl_4 (\Phi\ NH_3)_2$		$NiBr_4 (\Phi\ NH_3)_2$	
	20°C	−180°C	20°C	−180°C
$^3T_{2g} \leftarrow {}^3A_{2g}$...	6 800	6 870	6 470	6 515
	–	ép. 8 400	9 010	8 850
	–	–	10 530	10 640
$^3T_{1g} \leftarrow$	11 560	11 590	11 630	11 900
	–	12 800	ép. 13 900	13 980
	–	ép. 14 600	–	–
	ép. 18 730	18 970	17 480	17 640
$^3T_{1g} \leftarrow$	21 600	21 880	20 400	20 700

Les valeurs D q, B′ et β calculées à partir de ces résultats sont respectivement pour ($NiCl_6$) 690 cm^{-1}, 860 cm^{-1} et 0,82 et pour ($NiBr_6$) 650 cm^{-1}, 810 cm^{-1} et 0,78. Elles sont légèrement différentes de celles annoncées pour les composés (PyH) $NiCl_3$ et (PyH) $NiBr_3$ par C. K. Jorgensen [respectivement Dq (cm^{-1}) 720 et 700 et β 0,72 et 0,70] (2). Il est vrai que dans le cas des complexes avec l'ion pyridinium des octaèdres MX_6 sont liés les uns aux autres par une face et présentent donc une structure plus compacte que dans

nos composés où les octaèdres seraient reliés par une arête seulement. En plus des bandes correspondant aux transitions que nous avons attribuées (γ_1, γ_2 et γ_3) on observe (*fig*). des bandes normalement interdites de spin et un éclatement de la γ_2 dû à la proximité des niveaux $^3T_{1g}$, ^1E_g qui sont mélangés par couplage spin-orbite.

Pour les composés hexahydratés du nickel les valeurs mesurées de D q ($790\ cm^{-1}$), B′ ($900\ cm^{-1}$) et β (0,86) sont peu différentes de celles déjà publiées [2].

Dans les spectres infrarouges des complexes anhydres on n'observe pas de déplacements importants des fréquences de vibration de l'ion anilinium, sauf dans la région des vibrations d'élongation γ NH. Comme nous l'avions remarqué pour l'ion d'abconium [3] le groupement NH_3^+ ne paraît plus lié par liaison hydrogène quand les atomes d'halogène sont dans l'environnement du métal. La bande correspondant à γ NH_3 se déplace de 2 500 à $3\ 200\ cm^{-1}$ quand on passe du chlorhydrate au complexe.

(*) Séance du 5 juin 1974.

[1] I. S. Ahuza, D. M. Brown, R. Nuttall et D. W. A. Sharp, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 27, 1965, p. 1105 et 1625.

[2] O. Bostrup et C. K. Jorgensen, *Acta. Chem. Scand.*, 11, 1957, p. 1223.

[3] G. Brun et G. Jourdan, *Comptes rendus*, 279, série C, 1974 (à paraître).

Université des Sciences
et Techniques du Languedoc,
Laboratoire de chimie minérale C,
34060 *Montpellier-Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Dimérisation du bromure d'hexadécyltriméthylammonium* ($C_{16}Br$) *étudiée par conductimétrie.* Note (*) de M. **Jean Wallach**, Mme **Lisbeth Ter-Minassian-Saraga** et M. **Maxime Hanss**, présentée par M. Georges Champetier.

Le bromure d'hexadécyltriméthylammonium en solution aqueuse à très faible concentration se trouve sous forme de dimère. La conformation du dimère est étudiée par conductimétrie; il est proposé que le dimère est formé par un assemblage côte-à-côte des deux chaînes hydrophobes.

Franks et Smith (1) ont montré que des molécules de savon à longue chaîne tels le laurylsulfate peuvent exister sous forme de dimères pour des concentrations inférieures à la concentration critique micellaire.

Par mesure de son coefficient de partage entre le chloroforme et la phase aqueuse, J. Proust et L. Ter-Minassian-Saraga (2) ont montré que le bromure d'hexadécyltriméthylammonium ($C_{16}Br$) existait sous forme de dimère à faible concentration et déterminé la constante de dimérisation, K_d. Il nous a semblé utile de confirmer ce résultat et de connaître le mode d'association des monomères, par une méthode conductimétrique.

L'équilibre de dimérisation $2(C_{16}Br) \rightleftarrows (C_{16}Br)_2$ est caractérisé par un coefficient de dissociation α et une constante de dimérisation K_d qui dépendent de la concentration totale de $C_{16}Br$, c, par la relation classique

$$\alpha = 1 + \frac{1}{4K_d c}(1 - \sqrt{1 + 8cK_d}).$$

Pour de faibles valeurs de c, on peut effectuer un développement limité de $d\alpha/dc$ et obtenir l'expression

(1) $$\frac{d\alpha}{dc} \simeq 2K_d.$$

Par ailleurs, si on fait l'hypothèse raisonnable que la dissociation du sel (sous forme monomère ou dimère) est totale, la conductivité équivalente des cations mesurée à une concentration donnée, λ^+, est donnée par

$$\lambda^+ = \lambda_m^+ + \alpha(\lambda_d^+ - \lambda_m^+),$$

d'où l'on tire

(2) $$\frac{d\lambda^+}{d\alpha} = \lambda_d^+ - \lambda_m^+,$$

ou, en utilisant la relation (1) :

(3) $$\frac{d\lambda^+}{dc} = 2(\lambda_d^+ - \lambda_m^+)K_d.$$

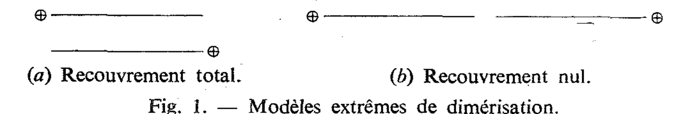
A partir de la grandeur expérimentale $d\lambda^+/dc$, il est donc possible de déterminer λ_d^+ si λ_m^+ et K_d sont connus.

La valeur de K_d a été déterminée par mesure du coefficient de partage (2) : $K_d = 2,5.10^4\ M^{-1}$. Il ne nous a pas été possible de mesurer directement λ_m^+ car les concentrations pour lesquelles on peut négliger la dimérisation sont très faibles ($< 10^{-7}$ M) et les erreurs expérimentales deviennent alors importantes. λ_m^+ a donc été déterminé par extrapolation des résultats de Mc Dowell et Kraus (3) ou, comme nous le verrons, par

le calcul sur la base d'un modèle linéaire en bâtonnet rigide. Les deux résultats sont en accord $\lambda_{0,m}^{+} = 17,8$ et $18,6$ Mho.cm^2.eq^{-1} respectivement.

Il est donc possible de déduire λ^+ à partir de (3) et de comparer le résultat ainsi obtenu à la valeur calculée, également à partir d'un modèle linéaire en bâtonnet rigide.

La longueur du bâtonnet dépend du modèle adopté pour représenter le dimère. Sur la figure 1, nous avons porté deux modèles extrêmes de dimérisation.



(*a*) Recouvrement total. (*b*) Recouvrement nul.

Fig. 1. — Modèles extrêmes de dimérisation.

Le modèle (*a*) correspond au dimère « côte à côte » et le modèle (*b*) au dimère « tête-bêche ».

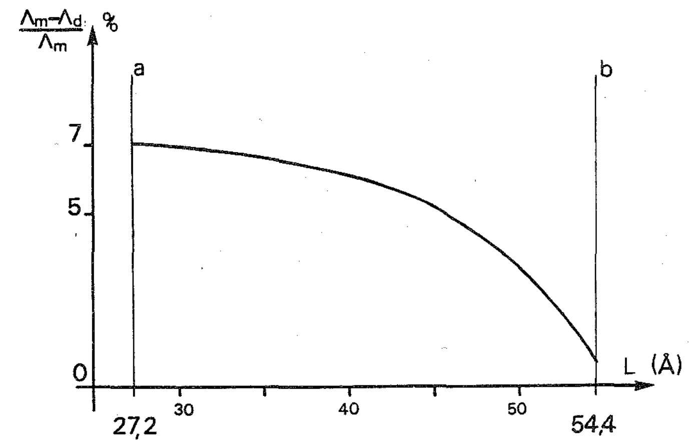


Fig. 2. — Variations du rapport $(\Lambda_m - \Lambda_d)/\Lambda_m$ (en %) en fonction de la longueur du dimère [(*a*) longueur du dimère côte-à-côte; (*b*) longueur du dimère bout à bout].

Le calcul de λ_d^+ (ainsi que celui de λ_m^+) est fait à partir de la mobilité u par la relation $u = 6,47.10^6\,\lambda$ ([4]). Dans cette mobilité, le coefficient de frottement f est donné par la loi de Stokes pour les ellipsoïdes ([5]) :

$$f = \frac{(1-b^2/a^2)^{1/2}}{(b/a)^{2/3}\,\mathrm{Log}\{[1+(1-b^2/a^2)^{1/2}]/(b/a)\}}\,6\,\pi\eta\,R_0,$$

où R_0 est le rayon de la sphère dont le volume est égal à celui de l'ion, et où a/b est l'allongement de l'ellipsoïde équivalent au cylindre de longueur L et de diamètre d tel que

$$a/b = (2/3)^{1/2}\,L/d.$$

La figure 2 représente la variation relative $(\lambda_m^+ - \lambda_d^+)/\lambda_m^+$ calculée pour différents taux de recouvrement entre les deux extrêmes (*a*) et (*b*).

Nous avons mesuré la conductivité équivalente Λ d'une solution de $C_{16}Br$ en fonction de c par des additions successives. Le dispositif expérimental déjà décrit ([6]) comporte un pont de mesure « Wayne-Kerr » B-641, une cellule avec agitation (volume : 30 ml) et un ultra-thermostat. La sensibilité relative des mesures est de l'ordre de 10^{-5}. L'eau utilisée

est désionisée puis bidistillée dans un appareil en silice. Les résultats obtenus sont portés sur la figure 3. Les concentrations étant très faibles ($< 5.10^{-6}$ M), les interactions électrostatiques sont négligeables, si bien que nous pouvons admettre que la conductivité équivalente de Br^- reste indépendante de c. La variation $d\Lambda/dc$ provient alors du terme $d\lambda^+/dc$.

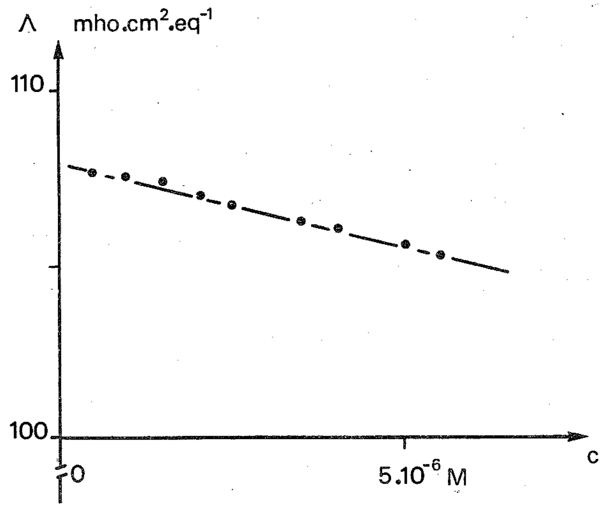


Fig. 3. — Conductivité équivalente du savon en fonction de sa concentration molaire.

A partir de la pente $d\lambda/dc$ déduite de la figure 3 et de la relation (3), on détermine un rapport expérimental $(\lambda_d^+ - \lambda_m^+)/\lambda_m^+$ égal à $7{,}8 \pm 0{,}5$ (en %).

En se reportant à la figure 2, il est donc possible de conclure que le dimère du $C_{16}Br$ adopte la conformation « côte à côte ».

(*) Séance du 6 mai 1974.

(1) F. Francks et H. Smith, *J. Phys. Chem.*, 68, 1964, p. 3584.
(2) J. Proust et L. Ter-Minassian-Saraga, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1354.
(3) M. J. Mc Dowell et C. A. Kraus, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 2170.
(4) R. A. Robinson et R. H. Stokes dans *Electrolyte solutions* (2e éd.) Butterworths, London, 1968, p. 43.
(5) C. Tanford dans *Physical Chemistry of Macromolecules*, J. Wiley, 1961, p. 327.
(6) C. Policard, J. Wallach et M. Hanss, à paraître dans *Ann. Phys. Méd. et Biol.*

J. W. :
Laboratoire de Biochimie 2,
U. E. R. de Chimie-Biochimie,
Université Claude Bernard,
Lyon I,
43, *boulevard du* 11-*Novembre*-1918,
69621 *Villeurbanne;*
L. T.-M.-S. et M. H. :
Équipe de Recherche du C. N. R. S. nº 99
et Laboratoire de Biophysique,
U. E. R. Biomédicale 81,
45, *rue des Saints-Pères,*
75006 *Paris.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation et réactivité d'époxydes α-chloro α'-acétate.* Note (*) de MM. **Jean-Jacques Riehl**, **Patrick Casara** et **André Fougerousse**, présentée par M. Henri Normant.

Les époxydes α-chloro α'-acétate du type 2 s'isomérisent soit thermiquement soit par catalyse acide en cétone α, α-disubstituée du type 5, pratiquement seul produit réactionnel, par ailleurs, lors de l'action de nucléophiles sur ces substrats; l'action des organomagnésiens est particulière.

Les époxydes bifonctionnels à fonctions vicinales, du type

$$\underset{X}{>}C\overset{O}{\frown}C\underset{Y}{<}$$

n'ont pratiquement pas été étudiés jusqu'ici. Quelques exemples ont été décrits avec X = Cl, Y = CN d'une part, et X = Y = CN d'autre part (1), mais leur étude n'a été qu'effleurée. Un terme avec X = OMe et Y = CN a été postulé comme intermédiaire réactionnel ([2]).

Lors d'une étude mécanistique, nous avions tenté ([3]) la préparation de deux classes d'époxydes de ce type, X = Cl et Y = OMe d'une part et X = Y = OMe d'autre part, par époxydation des alcènes correspondants : les deux devaient s'avérer instables.

$$(R)(X)C{=}CH\sim OMe \xrightarrow[CCl_4]{R'CO_3H} \left[(R)(X)C\overset{O}{-}CH\sim OMe\right] \longrightarrow R-\underset{\|}{\overset{}{C}}(O)-CH(OMe)(X)$$

$$(R)(MeO)C{=}CH\sim OMe \xrightarrow[MeOH]{R'CO_3H} \left[(R)(MeO)C\overset{O}{-}CH\sim OMe\right] \longrightarrow R-C(OMe)_2-CHO + R-C(=O)-CH(OMe)_2$$

Nous avons annoncé ([3]) que, par contre, des époxydes mixtes α-halo α'-acétate **2** sont stables à température ambiante et se transposent thermiquement en cétones **3** :

$$\underset{\mathbf{1}}{(R)(Cl)C{=}CH-OAc} \longrightarrow \underset{\mathbf{2}}{(R)(Cl)C\overset{O}{-}CH-OAc} \xrightarrow{\Delta} \underset{\mathbf{3}}{R-C(=O)-CH(OAc)(Cl)}$$

Nous nous proposons de décrire quelques propriétés de ce nouveau type d'époxyde **2**.

Les acétates d'énol **1** ont été préparés avec de très bons rendements à partir des aldéhydes α-chlorés correspondants, par acétylation par $(Ac)_2O$ en présence de AcONa et CO_3HNa ([4]) (1 seul isomère formé, comportant sans doute les groupes Cl et OAc *trans*). Leur époxydation, à 0° en milieu aprotique (CH_2Cl_2, $CHCl_3$), est quantitative.

1. A température ambiante, un acide produit une isomérisation en cétone **3**, résultat identique à celui de la transposition par voie thermique. Ceci traduit probablement un effet mésomère donneur du groupe acétate supérieur à celui de l'halogène :

$$\mathbf{2} \xrightarrow[\text{éther, } 20°]{BF_3} (R)(Cl)C\overset{O^{+}-BF_3^{\ominus}}{-}\overset{\oplus}{CH}{\cdots}OAc \longrightarrow \left[R-C(=\overset{\oplus}{O}-BF_3^{\ominus})-\overset{\oplus}{CH}{\cdots}OAc \quad Cl^{\ominus}\right] \longrightarrow \underset{\mathbf{3}}{R-C(=O)-CH(OAc)(Cl)}$$

2. Le méthanol anhydre, à froid, conduit quantitativement à l'acétal α-cétonique **4**. Après ouverture, sans doute SN_2, de l'époxyde par une première molécule d'alcool, deux

voies sont ensuite possibles :

R(Cl)C(—O—)CH—OAc + MeOH (H—O—Me) $\xrightarrow{20°}$ R—CO—CH(OAc)(OMe) $\xrightarrow[SN_2]{MeOH}$ R—CO—CH(OMe)$_2$ **4**

R—CO—CH(OAc)(OMe) $\xrightarrow[H^{\oplus}]{SN_1}$ R—CO—CH$\overset{\oplus}{=}$OMe Cl$^{\ominus}$ + AcOH $\xrightarrow{MeOH}$ **4**

3. Un certain nombre de réactifs nucléophiles testés réagissent tous à froid, en milieu aprotique, en conduisant de façon quasi-quantitative aux méthylcétones α, α-disubstituées **5**, selon le schéma général suivant :

R(Cl)C(—O—)CH—OAc (**2**) + Nu$^{\ominus}$ ⟶ R—CO—CH(OAc)(Nu) **5 (a, b, c, d, e).**

Nu$^-$ = (*a*) I$^-$ (Na$^+$ | acétone | 20°), (*b*) $C_6H_5S^-$ (Na$^+$ | DME | 20°), (*c*) NCS$^-$ (K$^+$ | acétone | 20°), (*e*) $^-$CMe (COOEt)$_2$ (Na$^+$, DME, 0°). (*d*) N_3^- (Na$^+$ | DMF | 20°),

Ces résultats étayent le mode d'action du méthanol envisagé en 2 et constituent une bonne méthode de préparation de méthylcétones α,α-disubstituées d'un type nouveau, intermédiaires de synthèse potentiels. Remarquons que **5** *a* est accompagnée de R—CO—CHCl (OAc), provenant sans doute d'une réaction d'échange.

3 *bis*. L'action des organomagnésiens sur ces époxydes bifonctionnels **2** est surprenante, comme l'est celle sur les époxyesters (5) : en effet, il ne se produit pas d'alkylation, mais une halogénation,

R(Cl)C(—O—)CH—OAc (**2**) $\xrightarrow[\text{1 équiv.; (2) } H_3O^{\oplus}]{\text{(1) R'MgBr}}$ R—CO—CH(OAc)(Br) **5f** (60 %) + R—CO—CH(OAc)(Cl) **3** (40 %)

Si la cétone **3** provient de façon quasi certaine d'une isomérisation de **2** sous l'influence d'un acide de Lewis (*voir* paragraphe 1), la cétone 5 *f* par contre résulte d'une attaque nucléophile de l'époxyde **2** par Br, plus nucléophile que le groupe alkyle, du côté du groupe acétate :

R(Cl)C—CH—OAc [O$^{\oplus}$—Mg$^{\ominus}$(Br)(Br(R'))] ⟶ R—C(OMgBr)(Cl)—CH(Br)(OAc) $\xrightarrow{H_3O^{\oplus}}$ **5f**

↓

R—C(=O$^{\oplus}$—Mg$^{\ominus}$Br$_2$)—CH(Cl)(OAc) $\xrightarrow{H_3O^{\oplus}}$ **3**

Rappelons ici les résultats relatifs aux époxyacétates d'une part ([5]), et aux chloro-époxydes d'autre part ([6]) :

$$R{-}\underset{\diagdown O \diagup}{CH{-}CH}{-}OAc \xrightarrow{R'MgBr} R{-}\underset{Br}{\underset{|}{CH}}{-}CH\begin{matrix}OAc\\OMgBr\end{matrix} \xrightarrow{H_3O^{\oplus}} R{-}\underset{Br}{\underset{|}{CH}}{-}CHO \ (\sim 100\ \%)$$

$$R{-}\underset{\diagdown O \diagup}{CH{-}C}\begin{matrix}R''\\Cl\end{matrix} \xrightarrow{idem} \left[R{-}\underset{Br}{\underset{|}{CH}}{-}C\begin{matrix}R''\\Cl\\OMgBr\end{matrix}\right] \longrightarrow R{-}\underset{Br}{\underset{|}{CH}}{-}\underset{O}{\underset{\|}{C}}{-}R'' \longrightarrow R{-}\underset{Br}{\underset{|}{CH}}{-}C\begin{matrix}R''\\R'\\OMgBr\end{matrix} \longrightarrow \longrightarrow$$

à la différence des époxyéthers ([7]) avec lesquels il se produit l'alkylation ou l'arylation attendue,

$$\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\underset{\diagdown O \diagup}{C{-}C}\begin{matrix}R''\\OMe\end{matrix} \xrightarrow[(2)\ H_3O^{\oplus}]{(1)\ R_1MgX} \begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\underset{OH}{\underset{|}{C}}{-}\underset{OMe}{\underset{|}{C}}\begin{matrix}R''\\R_1\end{matrix}$$

En conclusion, ([8]) l'ouverture univoque en milieu acide des époxydes α-halo α'-acétate **2** du côté du groupe acétate traduit probablement une meilleure aptitude de ce dernier à délocaliser une charge positive; l'attaque des réactifs nucléophiles sur le carbone porteur de l'acétate indique sans doute le site le plus électrophile de la molécule en même temps que l'aptitude supérieure de l'acétate, par rapport à l'halogène, à stabiliser les états de transition correspondants :

$$\overset{\delta\oplus}{} \quad R{-}\underset{Cl \swarrow \ \diagdown O \diagup}{C \leftarrow CH}{-}OAc \qquad Nu^{\ominus}$$

(*) Séance du 13 mai 1974.

([1]) D. Ricard et J. Cantacuzene, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 628.

([2]) D. H. Kim et A. A. Santilli, *Tetrahedron Letters*, 1972, p. 2301.

([3]) A. Fougerousse et J. J. Riehl, *Tetrahedron Letters*, 1973, p. 3593.

([4]) F. Jung, *Thèse*, Sciences Physiques, Strasbourg, 1972.

([5]) J. J. Riehl, P. Casara et A. Fougerousse, *Comptes rendus*, 279, série C, 1974, p. 79.

([6]) R. Nouri-Bimorghi, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 2812.

([7]) C. L. Stevens et W. Holland, *J. Org. Chem.*, 23, 1958, p. 789.

([8]) Les composés nouveaux synthétisés (**1**, **2**, **3**, **5**) ont des données analytiques en accord avec leurs structures. Le composé **4** a été identifié à un échantillon authentique préparé selon ([3]).

Institut de Chimie,
Université Louis Pasteur,
B. P. n° 296/R 8,
67008 *Strasbourg-Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Addition radicalaire de dérivés du phosphore aux pinènes.* Note (*) de Mlle **Huguette François** et M. **Robert Lalande**, présentée par M. Henri Normant.

L'addition radicalaire du phosphite de diéthyle sur l'α et le β-pinène s'effectue avec ouverture du cycle tétraméthylénique. Les acides phosphoreux et hypophosphoreux ne s'additionnent pas dans les conditions que nous avons utilisées mais conduisent à un mélange de produits d'isomérisation, de dismutation et d'oxydation.

Dans une Note, Dulou et coll. (1) ont signalé que les acides phosphoreux et hypophosphoreux ainsi que leurs esters réagissent avec les α et β-pinènes (I) et (II) en présence de peroxydes ou de rayons ultraviolets, pour donner les acides ou esters pinane-phosphoniques correspondants. D'après ces auteurs, la fixation se ferait sans ouverture du cycle. Ceci étant peu conforme aux résultats obtenus au cours des additions radicalaires de divers autres composés sur les pinènes, nous avons repris cette étude.

Nous avons constaté, d'après les spectres infrarouge et RMN, que les produits formés avec le phosphite de diéthyle ont une structure *p*-menthénique, résultat que vient confirmer une publication récente de Kenney et Fischer (2). C'est d'ailleurs cette publication qui

I II III IV

(a) $R = -P(=O)(OC_2H_5)(OC_2H_5)$

(b) $R = -P(=O)(OH)(OC_2H_5)$

(c) $R = -P(=O)(OH)(OH)$

nous a incités à rédiger cette Note avant même d'avoir terminé l'étude de la réaction des pinènes avec les acides phophoreux et hypophosphoreux. Nous pouvons toutefois affirmer d'ores et déjà que, dans les conditions où nous opérons (qui sont celles qu'ont indiquées

Dulou et coll.) nous n'avons pas obtenu de produit d'addition, mais un mélange complexes de produits d'isomérisation (parmi lesquels le camphène, l'α-terpinène, l'α-terpinolène), de produits de dismutation (*p*-cymène, *p*-menthane), de produits d'oxydation (cétones, aldéhydes, alcools monocyliques ou acycliques non identifiés).

L'addition du phosphite de diéthyle a été étudiée avec ou sans solvant (alcool absolu, dioxanne à 30 % d'eau) en présence de peroxyde de benzoyle (PB) ou de di-tertiobutyle (PDTB). Les résultats obtenus sont identiques et les rendements en produits d'addition très voisins.

Après réaction (rapports molaires hydrocarbure/phosphite de diéthyle/peroxyde : 1/2/0,1 à 0,2; 80° (PB) ou 140° (PDTB), 5 h pour le β-pinène, 15 h pour l'α-pinène), on isole par distillation, un adduit 1/1 :

— à partir du β-pinène lévogyre : le *p*-menthène-1 yle-7 phosphonate de diéthyle (III *a*), $É_{0,2}$ 114°, n_D^{25} 1,4625. Rdt 60 %;

— à partir de l'α-pinène dextrogyre (Alep) : le *p*-menthène-1 yle-6 phosphonate de diéthyle (IV *a*), $É_{0,2}$ 110-115°, n_D^{25} 1,4670, Rdt 50 %.

La formation avec les deux hydrocarbures du produit d'addition 1/1 a été confirmée par l'analyse élémentaire et le spectre de masse.

Dans son spectre infrarouge une bande intense vers 1 250 cm^{-1}, attribuée aux vibrations du groupement P=O ([3]), prouve que celui-ci est conservé.

La disparition dans les spectres infrarouges et RMN des bandes et pics caractéristiques de la double liaison extracyclique du β-pinène et l'apparition dans le spectre RMN d'un large pic dû à un proton oléfinique à $5{,}50.10^{-6}$ montrent que l'addition s'est faite par ouverture du cycle tétraméthylénique; ceci est confirmé par l'étude de la fragmentation des spectres de masse.

Les produits d'addition sont hydrolysés par l'acide chlorhydrique. Si on porte à reflux un mélange du composé (III *a*) et d'acide chlorhydrique 2/3, pendant 45 mn, on obtient le monoacide monoester (III *b*) qui n'a pu être distillé sans décomposition. Après purification par filtration sur Ultose d'une solution dans l'éther de pétrole, on obtient un liquide jaune très clair, n_D^{25} 1,4850. Les spectres de masse, infrarouge et RMN sont conformes à la structure (III *b*).

Si on prolonge le temps de chauffage (3 h) les deux fonctions ester sont hydrolysées et on obtient le diacide (III *c*), solide cristallisé, F 155-156° (éther-éther de pétrole).

Avec le produit d'addition (IV *a*) dérivé de l'α-pinène, nous n'avons obtenu que le monoester monoacide (IV *b*) quels que soient la concentration de l'acide et le temps de chauffage. C'est un liquide jaune très clair se décomposant à la distillation, n_D^{25} 1,4900.

Ni dans les conditions indiquées par Dulou ([1]), ni en faisant varier ces conditions, nous ne sommes parvenu à préparer directement les acides (III *c*) et (IV *c*) par fixation de l'acide phosphoreux sur les β- et α-pinènes.

En conclusion, l'addition radicalaire du phosphite de diéthyle sur l'α- et le β-pinène se fait avec ouverture du cycle tétraméthylénique. Les produits d'addition obtenus peuvent être partiellement ou totalement (β-pinène) hydrolysés. Il ne nous a pas été

possible de synthétiser les produits d'addition acides par fixation directe de l'acide phosphoreux sur l'hydrocarbure correspondant.

(*) Séance du 20 mai 1974.

(1) G. Quesnel, M. de Botton, A. Chambolle et R. Dulou, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1074.
(2) R. L. Kenney et G. S. Fischer, *J. Org. Chem.*, 39, 1974, p. 682.
(3) D. E. C. Corbridge, *Topics in Phosphorus Chemistry*, M. Grayson et E. J. Griffith, éd., Interscience Publ., London, VI, 1969, p. 258.

École Nationale Supérieure de Chimie,
Laboratoire de Chimie appliquée,
Université de Bordeaux I,
351, *cours de la Libération,*
33405 *Talence.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Recherche sur les aminodiazines : comportement du bromure d'amino-*1 *phénacyl-*3 *phtalazinium en milieu alcalin.* Note (*) de MM. **André Guingant** et **Jean Renault**, présentée par M. Henri Normant.

L'amino-1 phtalazine est quaternarisée par le bromure de phénacyle sur l'atome d'azote en 3. Le sel quaternaire formé engendre, en milieu alcalin, un ylure d'azométhine instable qui subit une transposition de Stevens pour donner la phényl-2 imidazo [2.1-*a*] phtalazine.

Réaction de l'amino-1 phtalazine avec le bromure de phénacyle. — Cette amine (R = H) opposée en milieu alcoolique neutre au bromure de phénacyle conduit à un composé unique identifié par son spectre de RMN (DMSO) comme étant le bromure d'amino-1 phénacyl-3 phtalazinium (I) (R = H), ($C_{16}H_{14}BrN_3O$), F 252-255°. Les valeurs comparées des déplacements chimiques des protons en 4 dans l'amine de départ – $\delta H_4 = 9{,}10.10^{-6}$ – et l'ammonium formé – $\delta H_4 = 10.10^{-6}$ – montrent que ce dernier a bien la structure indiquée [(1), (2)]. Celle-ci est également en accord avec l'obtention de la tétrahydro-1.4.4 *a*.11 phényl-3 amino-6 triazino-1.2.4 [3.4–*a*] phtalazine (II) (R = H), ($C_{16}H_{15}N_5$), F 257-259°, infrarouge (KBr), bandes à 3 380, 3 320, 3 220 cm^{-1}, lorsqu'on traite le quaternaire (I) par l'hydrazine.

R R N N N⊕ Br⊖ O Ph (I) N_2H_4, H_2O H N N Ph N N N R R (II)

Comportement du sel quaternaire (I) en milieu alcalin. — Le bromure d'amino-1 phénacyl-3 phtalazinium chauffé dans le chloroforme à reflux, en présence de triéthylamine, livre un solide jaunâtre qui est purifié par chromatographie sur plaque d'alumine « Merck » EPF 254+366 (éluant : $CHCl_3$) et soumis à l'analyse structurale.

Le spectre de masse se caractérise principalement par la présence d'un pic de masse intense (*m/e* 245), d'un ion moléculaire doublement chargé et d'une faible fragmentation. Le pic de masse représente environ 35 % de l'ionisation totale et sa composition élémentaire est $C_{16}H_{11}N_3$. On note dans le spectre infrarouge (KBr) l'absence de bandes correspondant à des groupements carbonyle, alkoxy (en accord avec la formule brute) et surtout amines primaire et secondaire. Les caractéristiques du spectre de RMN (solvant : $CDCl_3$, référence interne : TMS) sont les suivantes : deux singulets (un proton chacun) à 8,17 et $8{,}60.10^{-6}$; un multiplet étalé entre 7,35 et $8{,}17.10^{-6}$ (huit protons); un multiplet centré à $8{,}75.10^{-6}$ (un proton).

Nous avons déjà indiqué (2) que le bromure de diméthylamino-1 phénacyl-3 phtalazinium (I) (R = CH_3) engendre, en milieu basique, un ylure d'azométhine instable qui subit un processus de doublement immédiat par une cycloaddition dipolaire de type [3+3]. La masse moléculaire et la composition élémentaire du produit que nous avons

isolé ici indiquent que, dans les mêmes conditions expérimentales, le bromure d'amino-1 phénacyl-3 phtalazinium (I) (R = H) a un comportement tout à fait différent.

Le spectre de masse suggère un produit aromatique à cycles condensés hautement stabilisés. Nous avons pensé en étudiant les spectres infrarouge et de RMN et en les comparant avec ceux de diverses pyrimido [2.1-*a*] phtalazines ([3]) que celui-ci pouvait être l'imidazo [2.1-*a*] phtalazine (III) ou (IV). Dans ce cas le singulet à $8{,}60.10^{-6}$ correspondrait au proton H_5, le multiplet centré à $8{,}75.10^{-6}$ au proton H_9 (H péri) qui, dans le plan et à proximité de la double liaison $C_{10}=N_1$, subit par rapport aux protons H_6, H_7 et H_8 un important effet de déblindage. Le singulet à $8{,}17.10^{-6}$ correspondrait lui au signal du proton H_3 dans (III) ou du proton H_2 dans (IV).

(III) (IV)

Synthèse de la phényl-2 imidazo [2.1-*a*] phtalazine (III). — Pour vérifier notre hypothèse et choisir l'un ou l'autre des produits (III) et (IV), nous avons effectué la synthèse non ambiguë de l'un de ceux-ci. La phényl-2 imidazo [2.1-*a*] phtalazine (III) ($C_{16}H_{11}N_3$), F 136°, est obtenue (Rdt 20 %) par chauffage du bromure de phénacyl-2 phtalazinium (V) dans l'acétate d'ammonium fondu. On vérifie alors (identité spectrale et point de fusion) que le produit de transformation du sel quaternaire (I) (R = H) en milieu alcalin est l'imidazo [2.1-*a*] phtalazine (III).

(V) $\xrightarrow{CH_3CO_2NH_4}$ [ ] $\xrightarrow{oxyd.}$ III

Interprétation. — En solution alcaline le bromure d'amino-1 phénacyl-3 phtalazinium engendre l'ylure d'azométhine (VI) par perte d'une molécule de HBr ([3]). Pour expliquer la formation de la phényl-2 imidazo [2.1-*a*] phtalazine nous devons envisager que l'ylure (VI) est en équilibre avec le composé dipolaire (VII) qui subit une transposition de Stevens donnant (VIII) qui se cyclise en (III).

(VI) ⇌ (VII) → [(VIII)] → III

Le mécanisme de cette réaction reste à préciser; rappelons ici que les idées les plus récentes concernant ce type de transposition indiquent la formation d'une paire d'ions-radicaux (4).

(*) Séance du 27 mai 1974.

(1) A. GUINGANT et J. RENAULT, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 705
(2) A. GUINGANT et J. RENAULT, *Comptes rendus*, 279, série C, 1974 (à paraître).
(3) A. GUINGANT, *Thèse doct.* 3e *cycle*, 1973, Université de Paris VI.
(4) U. SCHOLLKOPF, *Angew. Chem.*, Int. Ed., 9, 1970, p. 763.

Laboratoire de Chimie organique,
Faculté des Sciences pharmaceutiques et biologiques,
4, avenue de l'Observatoire,
75270 Paris-Cedex 06.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Analyse par fluorescence* X. *Excitation de la fluorescence* X *du carbone à l'aide d'un tube mixte photons-électrons. Application au dosage rapide du carbone dans les aciers.* Note (*) de MM. **Renaud Vie Le Sage**, **Patrick Bocquillon** et **Jacques Faucherre**, présentée par M. Jean Wyart.

Le rayonnement de fluorescence X des éléments légers comme le carbone correspond à des énergies trop faibles pour être excité à l'aide d'un tube scellé classique. L'utilisation d'un tube mixte photons-électrons lents permet d'atteindre le domaine des grandes longueurs d'ondes (plus de 20 Å) sans contraintes technologiques notables. Le passage au stade de l'analyse quantitative du carbone dans les aciers nécessite la maîtrise de certains paramètres dont l'étude est abordée ici.

PRINCIPE DU TUBE MIXTE PHOTONS-ÉLECTRONS LENTS ([1]). — Il s'agit d'un tube à gaz, à cathode froide, sans fenêtre, qui émet un flux d'électrons par effet de champ. Ce tube fonctionne sous des pressions de l'ordre de 0,1 Torr, sous des tensions de quelques kilovolts et une intensité de quelques milliampères. Les échantillons sont à la fois irradiés par les photons émis par la cathode et par les électrons rétrodiffusés par celle-ci. Cette dernière excitation est prépondérante ([2]); il s'agit donc d'une analyse pelliculaire (quelques milliers d'angströms) pour laquelle les effets de matrice sont très réduits.

Ce tube permet d'aborder le domaine des radiations de faibles énergies : raies K des éléments légers, raies L, M et N des éléments plus lourds. Il implique toutefois, du fait notamment du caractère pelliculaire de l'analyse, un contrôle sévère de :

— la représentativité de la surface de l'échantillon;

— la pollution systématique ou accidentelle;

— la nature du fond continu au niveau de la raie d'analyse.

EXCITATION DE LA FLUORESCENCE X DU CARBONE. — *Conditions opératoires :* tube sans fenêtre 6 kV 5 mA; compteur à flux gazeux tension 1 800 V; gaz : argon-méthane; cristal analyseur : stéarate de plomb ($2d = 100{,}7$ Å).

Dans ces conditions, la raie K_α du carbone (44,7 Å) correspond pour du graphite à une intensité de l'ordre de 9 000 cps/s, cette intensité peut varier dans des proportions notables avec la qualité du pseudo cristal et de la métallisation de la fenêtre du compteur.

Échantillons analysés : cinq aciers standards du Bureau of Analysed Samples (Grande-Bretagne) dont les teneurs en carbone varient de 1,29 % à 0,058 %.

INFLUENCE DE DIFFÉRENTS FACTEURS. — 1° *L'état de surface de l'échantillon.* — Les pics, correspondant à la raie K_α du carbone, enregistrés sur les faces brutes d'usinage des standards, ne permettent aucun dosage : ces faces présentent des striures concentriques qui ont le double inconvénient d'entraîner un « effet d'ombre » particulièrement important pour les grandes longueurs d'onde et de favoriser une pollution hétérogène de la surface.

2° *La pollution accidentelle ou systématique de la surface de l'échantillon.* — Ce qui précède nous a conduit à réaliser nos dosages sur des faces polies « au miroir », le polissage final étant réalisé avec de l'alumine variété 24^{H}.

Toute pollution accidentelle de la surface (traces de doigts, traces de graisses, etc.) entraîne naturellement des résultats aberrants. Ceci étant évité, il reste une importante dérive de la réponse du carbone avec le temps d'irradiation. Nous avons attribué cette dérive à une pollution systématique en carbone de l'échantillon au cours du dosage (tension résiduelle de vapeur d'huile due à la pompe ?) pour trois raisons :

— des mesures effectuées sur des raies plus courtes donc moins affectées par la pollution de la surface, n'ont pas permis de déceler des phénomènes de même nature;

— la dérive est permanente : à moins de polir à nouveau l'échantillon, elle se maintiendra au cours de dosages ultérieurs;

— la dérive a toujours un signe positif : on enregistre une augmentation des comptages.

3° *La nature du fond au niveau de la raie d'analyse.* — Le fond a, dans le cas du carbone, deux origines :

— le fond continu diffusé du tube; très bas avant le pic car il se compose de longueurs d'ondes inférieures à la discontinuité d'absorption du carbone qui rentre dans la composition de la fenêtre du compteur, il s'élève notablement après le pic pour les longueurs d'ondes supérieures à la discontinuité;

— la raie Pb N_5-$N_{6,7}$, émise par le cristal analyseur, d'énergie 0,275 keV (0,277 pour CK_α) est ici la cause principale de perturbation d'autant plus qu'elle se trouve située après la discontinuité d'absorption du carbone et qu'elle est donc très faiblement absorbée par la fenêtre du compteur. Sa séparation ou son élimination étant impossibles, elle implique le recours à un blanc de très bonne qualité.

Résultats analytiques. — Les considérations précédentes nous ont donc amenés à réaliser nos dosages sur des échantillons fraîchement polis pour lesquels les quatre premiers comptages de 50 s étaient seuls retenus. Le fond a été mesuré sur un monocristal de fer à 99,999 % purifié par zone fondue. Les résultats obtenus sont :

Échantillon	Pic + Fond (cps/50 s)	Fond (cps/50 s)	Pic (cps/50 s)	(%) C Nos valeurs	(%) C Valeurs recommandées
SS 401 (*)	23 639	10 634	13 005	1,06	1,06
SS 402	26 401	10 634	15 767	1,285	1,29
SS 403	18 953	10 634	8 319	0,68	0,72
SS 404	16 863	10 634	6 229	0,51	0,67
SS 405	12 080	10 634	1 446	0,11	0,06

(*) Échantillon de référence.

Conclusion. — Dans l'ensemble, les résultats obtenus ont été de bonne qualité et sous réserve des différentes précautions indiquées, reproductibles sauf pour l'échantillon SS 405. Nous avons délibérément donné ici des résultats correspondant à une série (polissage + dosage) continue : lors d'autres manipulations, la teneur en carbone mesurée pour cet échantillon était plus proche de la valeur recommandée. En fait, au niveau des faibles teneurs en carbone, nos résultats restent peu fiables et leur amélioration nécessite un surcroît de précautions, y compris pour la mesure de fond. Ce nouveau type de sources d'excitation ouvre néanmoins des perspectives prometteuses, mais implique de la part

de l'utilisateur la maîtrise complète des différents paramètres interférents, notamment au niveau de la préparation des échantillons. C'est là le problème majeur du dosage des éléments légers (carbone, oxygène, azote, fluor).

En outre, des possibilités d'améliorations techniques, par exemple l'utilisation d'un gaz différent pour le compteur à flux gazeux, laissent envisager une amélioration de la sensibilité de la méthode et permettent de penser qu'elle pourra valablement entrer en compétition avec les techniques plus classiques utilisées à l'heure actuelle.

Les échantillons de fer purifié par zone fondue nous ont été procurés par le Professeur J. Talbot.

(*) Séance du 5 juin 1974.

(1) Tube « Elent 10 », Compagnie Générale de Radiologie, Brevet SNPA.

(2) E. Larribeau, *Thèse*, 1970, Toulouse.

Laboratoire de Chimie minérale,
Université Paris VII,
2, *place Jussieu,*
75005 *Paris.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur une série de composés de formule* MX_4LH_2 (*avec* M = Zn^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}; X = Cl, Br; LH_2 = $^{+}HN(CH_2CH_2)_3NH^{+}$) *et de structure tétraédrique*. Note (*) de MM. **Gérard Brun** et **Gérard Jourdan**, présentée par M. Georges Champetier.

Les composés indiqués ont été obtenus bien cristallisés. Leur analyse chimique, leurs spectres infrarouge et ultraviolet visible et leurs diagrammes de poudre Debeye-Scherrer ont permis de les identifier. Ils sont isomorphes et l'environnement du métal est de symétrie tétraédrique.

Avec le cation dabconium LH^+ [ou $N(CH_2CH_2)_3NH^+$] J. V. Quagliano et coll. [1] ont préparé une série de composés de formule $MX_3(LH)_2$ où le métal possède un environnement trigonal bipyramidal [2]. Dans ces complexes le cation joue également un rôle de ligande par son atome d'azote ternaire non protoné. Avec le cation divalent LH_2^{++},

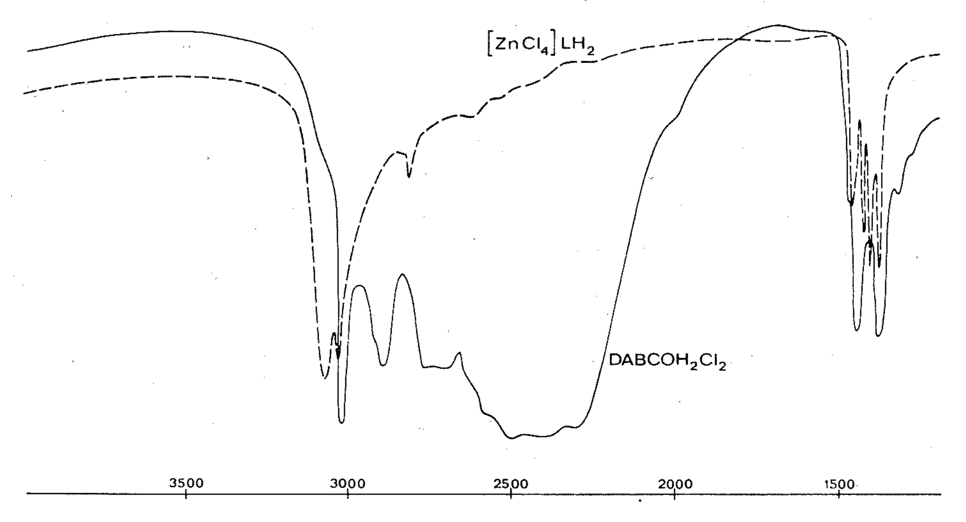


Fig. 1

($^{+}HN(CH_2CH_2)_3NH^{+}$) on obtient des complexes MX_4^{2-} avec les mêmes halogénures des métaux de la première série de transition.

Les chlorures et bromures de dabconium LH_2X_2 cristallisent à partir de leur solution aqueuse; ils sont solubles dans l'eau et très faiblement solubles en solution alcoolique. A l'ébullition l'alcool éthylique entraîne une déprotonation partielle du cation LH_2^{2+} selon

$$LH_2^{++} + \text{alcool} \xrightarrow{\text{reflux}} \underset{\text{soluble}}{LH^+} + HCl.$$

Il est toutefois possible d'en solubiliser suffisamment à froid pour préparer les complexes MX_4LH_2 en milieu anhydre (les solutions alcooliques des chlorures et bromures métalliques sont déshydratées par addition de faibles quantités de diméthoxypropane). La cristallisation de leurs solutions aqueuses entraîne la formation des mêmes composés anhydres

sauf pour les complexes du nickel. Ceux-ci doivent faire l'objet d'une prochaine publication.

Nous avons réalisé l'analyse chimique d'échantillons des produits suivants :

$ZnCl_4LH_2$: C 23,23 (22,42), N 9,01 (8,71), H 4,41 (4,39);

$CuCl_4LH_2$: C 22,44 (22,70), N 8,68 (8,75), H 4,40 (4,38), Cl 44,31 (44,62);

$MnCl_4LH_2$: C 23,33 (23,30), N 9,00 (8,99), H 4,68 (4,49), Cl 45,50 (45,54).

Ils sont colorés en jaune orangé et brun ($CuCl_4LH_2$ et $CuBr_4LH_2$), en bleu plus ou moins foncé ($NiCl_4LH_2$ et $NiBr_4LH_2$; $CoCl_4LH_2$ et $CoBr_4LH_2$), vert clair ($MnCl_4LH_2$ et $MnBr_4LH_2$) ou incolores ($FeCl_4LH_2$, $FeBr_4LH_2$, $ZnCl_4LH_2$ et $ZnBr_4LH_2$). Par décomposition thermique ils évoluent vers la formation des composés tétraédriques déformés MX_3LH où l'ion dabconium LH^+ participe à la coordination [3], selon la réaction

$$MX_4LH_2 \xrightarrow{150\text{-}200^0} MX_3LH + XH\nearrow$$

Les diagrammes Debye-Scherrer des poudres cristallines sont presuqe identiques et on peut avancer que tous les composés de la série sont isomorphes. Une étude sur monocristal (de $ZnCl_4LH_2$ et $ZnBr_4LH_2$) a permis de déterminer le groupe d'espace, les paramètres de maille et d'indexer les diagrammes obtenus.

Les résultats sont résumés ci-dessous. Il s'agit de cristaux monocycliques, $P\,2_{1/c}$.

	$(ZnCl_4)\,LH_2$	$(ZnBr_4)\,LH_2$
a	9,579	9,873
b	6,757	6,941
c	18,318	18,960
β	92,77	92,74
V maille	1 184,43	1 298,01
Z	4	4
d_{mes}	1,79	2,48
d_{calc}	1,801	2,549

$h\,k\,l$	θ_{exp}	θ_{calc}	I_2	θ_{exp}	θ_{calc}
−1 0 2	6,537	6,525	10	6,345	6,317
1 0 2	6,862	6,850	5	6,645	6,628
0 1 1	6,981	6,979	20	6,800	6,787
0 1 2	8,150	8,147	15	7,910	7,908
−1 1 1	8,318	8,316	15	8,085	8,081
1 1 1	8,445	8,446	20	8,210	8,206
2 0 0	9,275	9,265	100	8,990	8,986
0 0 4	9,693	9,694	10	9,370	9,363
0 1 3	9,798	9,795	5	9,485	9,493
−1 1 3	10,698	10,695	10	10,375	10,368
1 0 4	10,990	10,960	25	?	10,591
1 1 3		11,000	5		10,659
2 1 0	11,438	11,377	5	11,043	11,046
−2 1 1	11,548	11,541	10	11,203	11,205
−1 1 4	12,452	12,455	25	12,058	12,061
2 1 2	12,561	12,563	50	12,180	12,184

Les spectres ultraviolets visibles réalisés sur poudre en reflexion diffuse sont caractéristiques d'un environnement tétraédrique MX_4^{2-} régulier et en tout point semblables aux spectres maintenant classiques de ce type de complexe.

On notera des différences importantes dans les spectres de vibration de l'ion dabconium LH_2^{++} selon qu'il est dans le chlorhydrate Cl_2LH_2 ou dans le complexe XCl_4LH_2. Comme on peut le voir sur la figure, le chlorhydrate présente une très large absorption entre 3 000 et 2 000 cm^{-1} correspondant aux vibrations NH^+ liées par liaison hydrogène. Dans le complexe on n'observe plus qu'une bande fine centrée sur 3 080 cm^{-1}; la position et la forme de cette bande varient très peu d'un complexe à l'autre, ce qui permet d'avancer que les NH^+ sont peu ou pas liés par liaisons hydrogène.

(*) Séance du 5 juin 1974.

(1) L. M. Vallarino, *Inorg. Chem.*, 11, 1972, p. 1466.
(2) D. M. L. Goodgame et G. Brun, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1973, p. 2236.
(3) J. V. Quagliono, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 1970, p. 482.

Laboratoire de Chimie Minérale C,
E. R. A. 314;
Université des Sciences et Techniques du Languedoc,
place Eugène-Bataillon,
34060 *Montpellier-Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude spectrophotométrique de solutions alcalines de sulfures d'étain en présence ou non d'ions trithiocarbonate* CS_3^{2-}. Note (*) de Mme **Anne, Marie Xuriguera**, présentée par M. Georges Champetier.

L'anion trithiocarbonate forme avec l'ion Sn^{2+} un complexe de type $|\underset{(II)}{Sn}(CS_3)_2|^{2-}$ dans des solutions très alcalines et en atmosphère inerte. Par contre à l'air dans des solutions de $9,5 \leq pH \leq 10,5$ il se forme la même espèce que celle obtenue par dissolution du sulfure stannique dans NaOH, soit SnS_2OH^-.

Le trithiocarbonate de potassium agit soit comme réactif de précipitation de sulfures ou de thiocarbonates, soit comme agent masquant formant des complexes solubles dans l'eau avec un certain nombre de cations [(1), (2), (3)]. C'est ainsi que le cation Sn^{2+} est supposé former un complexe soluble avec l'anion trithiocarbonate (1) par redissolution de sulfure SnS en présence d'un excès de trithiocarbonate. Nous avons étudié cette réaction par spectrophotométrie d'absorption visible — ultraviolette. En effet, les solutions aqueuses de trithiocarbonate présentent un pic d'absorption caractéristique à $\lambda = 335$ nm, pic dont la hauteur est proportionnelle à la concentration pour un domaine allant de 0 à 5.10^{-4} moles/l. Le sulfure stanneux se dissout dans une solution aqueuse de trithiocarbonate et on constate alors que le pic caractéristique du trithiocarbonate décroît et qu'il apparaît une nouvelle absorption présentant un maximum à 260 nm. Nous avons enregistré les courbes d'absorption de solution de sulfure stanneux dans le trithiocarbonate de potassium d'une part, pour des concentrations de sulfure stanneux variant de 2.10^{-4} à 7.10^{-5} M, la concentration en K_2CS_3 étant fixée à $8,9.10^{-4}$ M, d'autre part la concentration en sulfure stanneux restant constante ($2,7.10^{-4}$ M), K_2CS_3 variant de 4 à 8.10^{-4} M. Dans ces conditions le pH de ces solutions est compris entre 9,5 et 10,5.

Voici nos constatations : 1° la hauteur du pic à 260 nm est proportionnelle à la concentration en étain, ce qui permet le calcul du nombre de moles de CS_3^{2-} intervenant dans la formation de la combinaison : on trouve un CS_3^{2-} par Sn mis en œuvre. Il s'ensuit que la formation du complexe $|\underset{(II)}{Sn}(CS_3)_2|^{2-}$ est exclue.

2° à partir de la solution de SnS dans le trithiocarbonate de potassium, nous avons précipité un solide jaune que nous avons identifié comme étant SnS_2. Cela donne à penser que le thiocarbonate permet dans les conditions opératoires utilisées, c'est-à-dire $9,5 \leqq pH \leqq 10,5$ et en présence d'oxygène, le passage de l'étain (II) à l'étain (IV). D'autre part les spectres d'absorption de SnS_2 dans le trithiocarbonate sont analogues à ceux de SnS dans ce même milieu.

Nous avons donc étudié les solutions de SnS_2 dans NaOH. Pour une concentration fixe en SnS_2 (expériences faites pour des concentrations en SnS_2 2,8 et $5,3.10^{-4}$ moles/l) et des concentrations variables en NaOH (10^{-3} M; 1,2; 1,4; 4.10^{-3} M) les spectres d'absorption présentent un maximum à la longueur d'onde 260 nm qui disparaît au profit d'un pic à 230 nm quand la concentration en NaOH croît (*fig.* 1).

Nous avons repris les différents mélanges et mesuré les pH correspondants. Nous constatons que pour une valeur de pH $10 \pm 0,1$, la courbe d'absorption ne présente qu'un seul maximum (à 260 nm) dont la hauteur dépend de la concentration en Sn^{4+}. On peut tracer une droite d'étalonnage pour des concentrations en Sn^{4+} variant de 1 à 6.10^{-4} M (*fig.* 2). Le pic correspond bien à un dérivé de l'étain (IV). A partir de pH 10,2,

on voit apparaître un deuxième pic à 230 nm. Le premier pic n'est plus décelable à partir de pH 10,4. Dans la zone de pH correspondant à l'existence des deux pics, nous avons constaté que la hauteur du pic à 260 nm restait proportionnelle à la concentration en Sn^{4+}

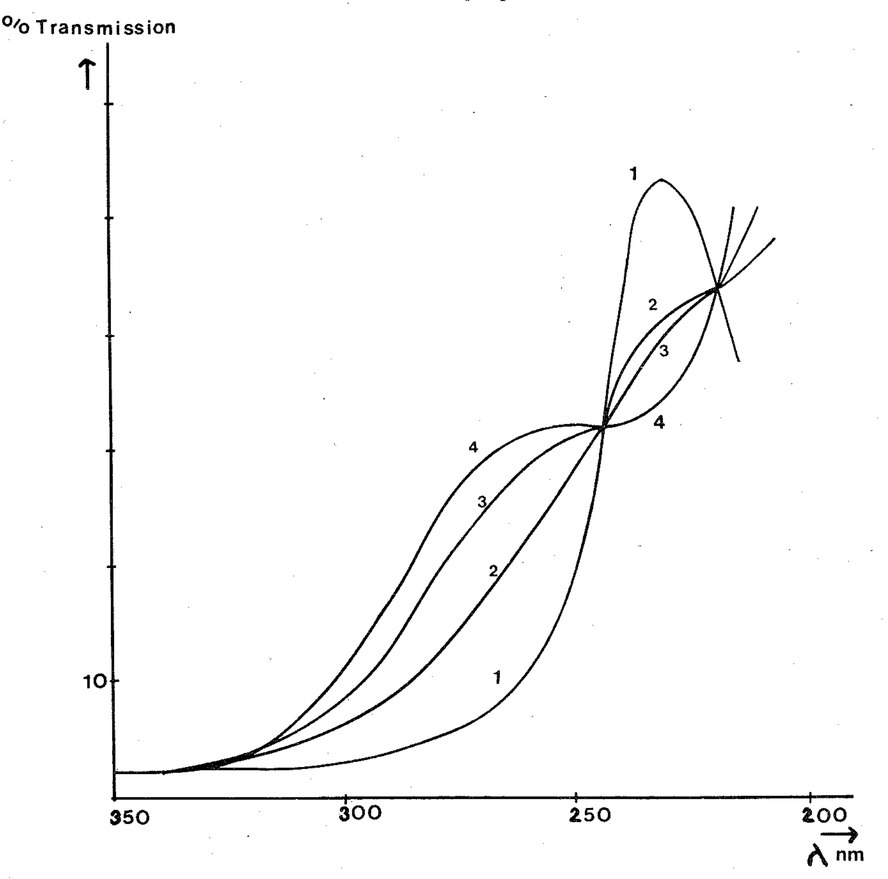


Fig. 1. — Courbes d'absorption de mélanges de sulfure stannique de concentration constante $2,8.10^{-4}$ M et d'hydroxyde de sodium de concentration variable : 1° 4.10^{-3} M, pH 11,4; 2° $1,4.10^{-3}$ M, pH 10,45; 3° $1,2.10^{-3}$ M, pH 10,2; 4° 10^{-3} M, pH 10.

ce qui semble exclure la contribution de Sn^{4+} au pic situé à 230 nm maximum d'absorption présenté par ailleurs par une solution de Na_2S dans NaOH ou dans l'eau en absence d'étain.

Les solutions de sulfure stannique dans l'hydroxyde de sodium avaient déjà été étudiées par des mesures de solubilité, de potentiométrie, de conductimétrie [([4]), ([5])]. Dans tous les cas, l'anion SnS_2OH^- a été mis en évidence; pour certains auteurs ([4]), son domaine de stabilité est limité aux pH compris entre 9,8 et 10,7, une autre espèce de SnS_2O^{2-} apparaissant pour les pH supérieurs à 10,7. Aux pH compris entre 9,4 et 7, l'accord est fait sur l'existence du sulfure stannique colloïdal.

En conséquence il semble logique d'attribuer le pic d'absorption à 260 nm à l'espèce SnS_2OH^-, l'autre espèce citée n'étant pas mise en évidence par notre étude spectrophotométrique. On peut donc affirmer que les solutions de sulfure stannique dans l'hydroxyde de sodium à des $9,4 \leqq pH \leqq 10,45$ présentent l'espèce SnS_2OH^-; on peut d'ailleurs

doser l'ion Sn^{4+} dans ce milieu en fixant le pH à 10 ± 0,1 (*fig.* 2). De plus dans les solutions de tr*it*hiocarbonate de pH ≃ 10, le sulfure stanneux se dissout en formant aussi SnS_2OH^-, Sn (II) étant oxydé en Sn (IV). L'ion $\underset{(II)}{Sn}(CS_3)_2{}^{2-}$ ne se forme pas dans ces conditions.

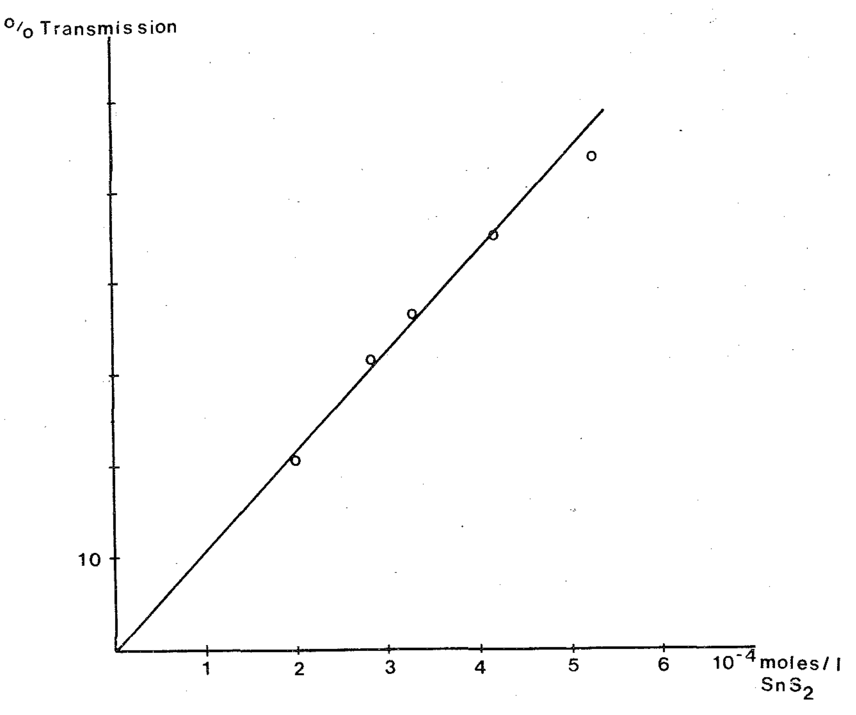


Fig. 2. — Droite d'étalonnage obtenue avec le sulfure stannique dissout dans l'hydroxyde de sodium à pH 10.

Or des études récentes [6] indiquent la formation d'un précipité de formule $[\underset{(II)}{Sn}(CS_3)_2] . [As(C_6H_5)_4]_2$. En opérant à l'abri de l'air et en milieu fortement basique, nous avons obtenu de notre côté une solution orangée qui, par addition d'un gros cation, le tétraméthylammonium, laisse précipiter un solide jaune dans lequel le spectre infrarouge indique la présence de l'ion CS_3^{2-} complexé bidentate et dont la composition chimique correspond à l'espèce $[\underset{(II)}{Sn}(Cs_3)_2] . [(CH_3)_4N]_2$.

(*) Séance du 5 juin 1974.

(1) K. N. Johri et K. Singh, *Curr. Sci.*, 34 (20), 1965, p. 582.
(2) K. N. Johri et K. Singh, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 40 (4), 1967, p. 990.
(3) K. N. Johri et K. Singh, *Ind. J. appl. Chem.*, 31, (3, 4), 1968, p. 94.
(4) K. P. Dubey et S. Ghosh, *J. Ind. Chem. Soc.*, 39, 1962, p. 169.
(5) A. K. Babko et Lisetskaya, *Zhur. Neorg. Khim.*, 1, 1956, p. 969.
(6) A. Müller, P. Christophliemk, I. Tossidis et C. K. Jorgensen, *Z. anorg. allg. Chem.*, 401, 1973, p. 274.

Laboratoire de Chimie II,
Université de Paris VI,
4, *place Jussieu,*
Tour 54,
75230 *Paris-Cedex* 05.

CHIMIE MINÉRALE. — *Essai d'insertion du chrome dans* SnTe.

Note (*) de MM. **Abou Katty** et **Ouri Gorochov**, transmise par M. Louis Néel.

Les mesures électriques, galvanomagnétiques et la RPE montrent que la substitution de l'étain par le chrome dans les alliages $Sn_{1-x}Cr_xTe$ reste extrêmement limitée.

L'étude des interactions entre porteurs libres et moments magnétiques localisés nous a conduits à tenter une préparation des alliages $Cr_xSn_{1-x}Te$ ([1]).

Plusieurs travaux antérieurs [([2]) à ([4])] sur l'étude des alliages $Mn_xSn_{1-x}Te$, mettent en évidence la possibilité d'obtenir des phases homogènes dans un large domaine de composition ($0 < x < 0,16$). Plus récemment, une étude des propriétés de transport par Ghazali et coll. ([6]) a montré que dans $Mn_xSn_{1-x}Te$ il apparaît un effet Hall extraordinaire et un accroissement de la résistivité à la température du couplage ferromagnétique.

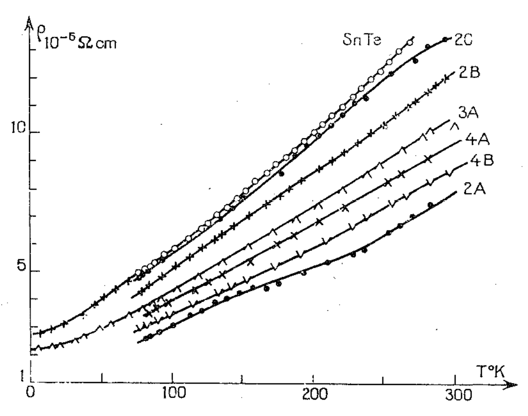


Fig. 1. — Résistivité en fonction de la température des alliages $Cr_xSn_{1-x}Te$.
A, Partie inférieure; B, Partie centrale; C, Partie supérieure.
Le chiffre indique la composition en pour-mille de chrome.

Enfin trois publications récentes [([7]), ([8]), ([9])] montrent : soit par une étude de l'évolution de la supraconductivité en fonction de x, soit par RPE, que la tendance à la ségrégation est très marquée dans ces alliages. La formation de clusters dans les alliages à base de SnTe est étroitement liée aux conditions de recuits des matériaux.

L'insertion du chrome dans SnTe s'est avérée d'autant plus aléatoire que l'absence de solution solide étendue excluait l'utilisation des méthodes usuelles d'analyse (rayons X, métallographie) pour le contrôle de l'homogénéité.

La préparation et l'analyse des échantillons ont été décrites précédemment ([1]). Les monocristaux préparés par la méthode de Bridgman contenaient des précipités de CrTe mis en évidence par métallographie et analyse ionique pour des teneurs en chrome supérieures à 0,005 et quelques traces d'impuretés ferromagnétiques pour les faibles teneurs $x < 0,005$. Les monocristaux qui semblaient homogènes à l'observation métallographique

et ionique ont été utilisés pour une étude des propriétés électriques. Ils sont taillés en forme de parallélépipèdes rectangles ($0,5 \times 2 \times 5$ mm^3) et les contacts électriques sont réalisés par soudure ultrasonique à l'indium. Nous avons mesuré la résistivité en courant continu et la tension de Hall en courant alternatif (408 Hz).

La courbe de résistivité en fonction de la température des différents échantillons (*fig.* 1) ne met en évidence aucune discontinuité relative à l'apparition d'un ordre magnétique. La magnétorésistance transverse reste faible dans la gamme des températures explorées et la tension de Hall mesurée en fonction du champ magnétique (jusqu'à 11 kg) et en fonction de la température (*fig.* 2) ne met non plus en évidence aucune composante extraordinaire de la tension de Hall. Tous nos échantillons sont de type *p* avec un nombre de porteurs compris entre 10^{20} et 10^{21} cm^{-3}. Le nombre de porteurs augmente en fonction de la teneur en chrome des préparations et aussi en fonction de la position de l'échantillon dans le lingot (tableau). Les parties supérieures qui contiennent, d'après les analyses effectuées [1], un précipité de tellure de chrome, possèdent des nombres particulièrement

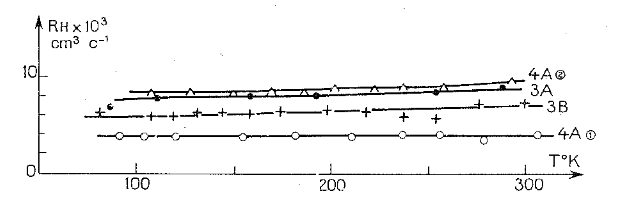


Fig. 2. — Constantes de Hall en fonction de la température.

élevés. Si l'effet du dopage provoque apparemment une évolution du nombre de porteurs et de la mobilité des porteurs, ceci ne semble être qu'un effet secondaire dû à la variation de composition de la matrice $Sn_{1-x}Te$ qui voit sa teneur en étain diminuer lorsque la concentration en précipités de CrTe augmente.

TABLEAU

Composition	R_H (10^{-3}.cm.c$^{3-1}$)	p (cm^{-3})	μ_H (cm^2.v^{-1}.s^{-1})	ρ_A (10^{-5}. .cm)
1 A (*)........	26,3	3.10^{20}	224,8	11,7
3 { A...........	9,3	$8,5.10^{20}$	90,9	10,2
3 { B...........	7,6	$11,5.10^{20}$	88,6	8,5
4 A...........	4,4	17.10^{20}	46	9,5

*) A, Partie inférieure du lingot; B, Partie centrale.
Le chiffre indique la composition en pour-mille de chrome.
Ces mesures sont faites à la température ambiante.

La relation que nous observons lorsque nous portons la mobilité μ_H des porteurs en fonction du nombre de porteurs *p* (*fig.* 3) coincide exactement avec celle observée dans le cas de $Sn_{1-x}Te$ par Allgaier et Houston [10]. Il en résulte que l'adjonction de chrome

à SnTe conduit à la formation de tellurures déficitaires en chrome (Cr_2Te_3 et Cr_3Te_4) tandis que la matrice $Sn_{1-x}Te$ augmente sa teneur en tellure. Les températures d'ordre que nous observions ([1]) sont celles de ces phases. Enfin l'absence de signal par RPE sur un cristal de composition $Cr_{0,001}Sn_{0,999}Te$ semble confirmer l'absence de chrome en insertion.

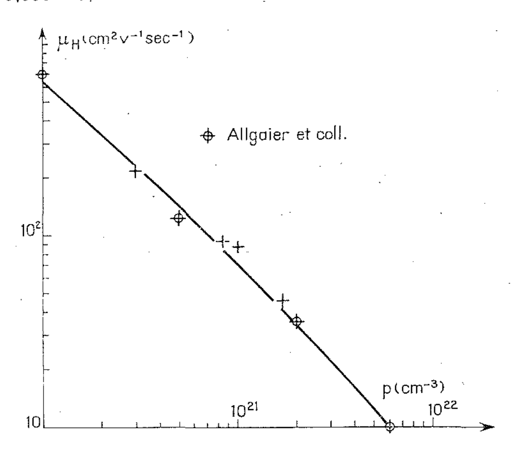


Fig. 3. — Mobilité de Hall (μ_H) en fonction du nombre de porteurs (p).
⊕ Valeurs de Allgaier et coll. ([10]).
| Alliages $Cr_xSn_{1-x}Te$ (*voir* tableau).

Conclusion. — L'insertion de chrome dans SnTe, même pour des teneurs infinitésimales, conduit à la formation de précipités de tellurures de chrome.

Des expériences de mesures d'effet Hall jusqu'à 1,5 K et les mesures de RPE ont été effectuées respectivement dans l'équipe de M. Leroux-Hugon et au Laboratoire du Professeur Solomon à l'École Polytechnique.

(*) Séance du 10 juin 1974.

([1]) O. Gorochov, A. Katty et P. Leroux-Hugon, *Comptes rendus*, 274, série B, 1972, p. 673.
([2]) J. Cohen, A. Globa, P. Mollard, H. Rodot et M. Rodot, *J. Phys.*, Colloque C_4 (suppl. au n° 11-12), 29, 1968, p. Ce-142.
([3]) M. P. Mathur, D. W. Deis, C. K. Jones, A. Patterson, W. J. Carr Jr et R. C. Miller, *J. Appl. Phys.*, 41, n° 3, 1970, p. 1005-1007.
([4]) M. P. Mathur, D. W. Deis, C. K. Jones, A. Patterson et W. J. Carr Jr., *J. Appl. Phys.*, 42, n° 4, 1071, p. 1693-1695.
([5]) M. P. Mathur, D. W. Deis, C. K. Jones, A. Patterson et W. J. Carr Jr., *I. B. M. Res. J. and Devel*, 14, 1970, p. 229-231.
([6]) A. Ghazali, M. Escorne, H. Rodot et P. Leroux-Hugon, *Amer. Inst. Phys. Conf. proceeding*, 10 (2), 1973, p. 1374.
([7]) M. Inoue, A. Yafi et S. Morishita, *J. Phys. Soc. Jap.*, 34 (2), 1973, p. 562.
([8]) M. Inoue, A. Yafi et S. Morishita, *J. Phys. Soc. Jap.*, 34 (2), 1971, p. 561.
([9]) M. P. Mathur, D. W. Deis, C. K. Jones et W. J. Carr, *J. Phys. Chem. Sol.*, 34, 1973, p. 183-8.
([10]) R. S. Allgaier et B. Houston, *Phys. Rev.*, B, 5 (6), 1972, p. 2186-2197.

Laboratoire
de Chimie minérale structurale,
Laboratoire associé au C. N. R. S.
n° L. A. 200,
Université René Descartes,
4, *avenue de l'Observatoire,*
75270 *Paris-Cedex* 06.

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude du spectre Raman polarisé du niobate de calcium.* Note (*) de Mlle **Élisabeth Husson** et M. **Nguyen Quy Dao**, présentée par M. Paul Bastien.

L'étude du spectre Raman polarisé d'un monocristal de niobate de calcium a permis d'attribuer toutes les fréquences observées aux différents modes de mouvements prévus par la théorie des groupes. Ceci constitue une première étape dans l'étude spectroscopique de la série des composés de formule $A^{II}B^{V}_2O_6$ de structure colombite.

Ce travail s'insère dans l'étude spectroscopique par absorption infrarouge et diffusion Raman des composés de formule générale $A^{II}B^{V}_2O_6$ de structure colombite pour lesquels :

B = Nb, A = Mg, Ca, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd;

B = Ta, A = Mn, Zn, Cd.

Le but que nous poursuivons est l'étude des liaisons, essentiellement entre les octaèdres BO_6 qui s'associent en chaînes et l'interaction de ces chaînes avec les cations métalliques. Pour permettre une attribution des fréquences observées aux différents modes de mouvements prévus par la théorie des groupes, nous devons utiliser divers moyens :

— l'étude complémentaire de spectroscopie infrarouge et Raman;

— l'étude de spectres Raman polarisés sur monocristaux qui permet de séparer les modes des mouvements;

— l'effet de série; nous avons au total 12 composés isomorphes et la comparaison des différents spectres doit nous aider lors de l'attribution;

— enfin les calculs par analyse en cooordonnées normales.

Nous présentons ici l'étude du spectre Raman polarisé du niobate de calcium.

STRUCTURE ET DÉNOMBREMENT. — La structure cristalline du niobate de calcium $CaNb_2O_6$ a été étudiée par Cummings et Simonsen ([1]). Les paramètres de la maille orthorhombique sont :

$$a = 14,926\,\text{Å}; \quad b = 5,752\,\text{Å}; \quad c = 5,204\,\text{Å}.$$

Le groupe d'espace est P *b c n* avec quatre unités formulaires par maille. Les atomes Ca sont situés sur les axes $C_2\,(y)$, les atomes Nb et O sont en position générale.

La structure colombite décrite par Sturdivant ([2]) est constituée d'octaèdres BO_6 qui partagent deux arêtes avec les octaèdres voisins formant ainsi des chaînes orientées le long de l'axe *c*. Celle-ci sont liées entre elles par les atomes A qui s'entourent ainsi d'un polyèdre d'atomes d'oxygène.

Le dénombrement théorique effectué par la méthode de Bhagavantam ([3]), conduit pour le groupe D^{14}_{2h} à la représentation :

$$\Gamma = 13\,A_g + 14\,B_{1g} + 13\,B_{2g} + 14\,B_{3g} + 13\,A_u + 13\,B_{1u} + 12\,B_{2u} + 13\,B_{3u},$$

après élimination des modes acoustiques. Les mouvements de type A_g, B_{1g}, B_{2g}, B_{3g} sont actifs en diffusion Raman; ceux de type B_{1u}, B_{2u}, B_{3u} sont actifs en absorption infrarouge.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — Les spectres Raman de $CaNb_2O_6$ ont été effectués sur poudre et sur monocristal. La poudre a été préparée à partir d'un mélange en quantités stœchiométriques de carbonate de calcium et d'oxyde de niobium auquel on a fait subir un traitement thermique de 48 h à 1 300°C. La contrôle de pureté a été fait par diffraction des rayons X. Le monocristal de $CaNb_2O_6$ nous a été fourni par le laboratoire de cristallogenèse du C. N. E. T. à Bagneux; nous avons taillé ce cristal selon ses axes cristallographiques à l'aide du microscope polarisant et de la diffraction des rayons X puis nous avons poli ses faces à la pâte de diamant. Le cristal présentait alors la forme d'un cube de 7 mm d'arête.

TABLEAU

Spectres infrarouge et Raman de $CaNb_2O_6$

Poudre		Raman monocristal				Poudre		Raman monocristal			
Infra-rouge	Raman	A_g	B_{1g}	B_{2g}	B_{3g}	Infra-rouge	Raman	A_g	B_{1g}	B_{2g}	B_{3g}
–	–	–	–	–	40	–	344	–	345	–	–
59	60	–	–	–	62	364	–	–	–	–	–
–	63	64	–	–	–	–	369	–	–	–	367
–	84	–	83	–	83	–	–	–	377	–	–
88	–	–	–	–	–	–	379	379	–	–	–
102	–	–	–	–	–	–	–	–	–	381	–
–	109	–	–	109	–	–	385	–	–	–	385
115	–	–	–	–	–	390	–	–	–	–	–
–	128	–	–	128	–	400	–	–	–	–	–
132	–	–	–	–	–	–	430	–	430	–	–
–	137	–	–	–	137	–	–	–	–	–	432
–	–	139	–	–	–	438	–	–	–	–	–
145	–	–	–	–	–	456	–	–	–	457	–
155	–	–	–	–	–	–	462	–	–	–	461
–	163	–	163	–	–	–	485	484	–	–	–
165	–	–	–	–	165	489	–	–	–	–	–
180	–	–	–	–	–	496	495	–	–	495	–
–	187	–	189	–	–	–	–	–	498	–	–
194	195	195	–	–	–	505	–	–	–	–	–
–	–	–	–	197	–	–	540	540	–	–	–
204	–	–	–	–	–	592	–	–	–	–	–
207	207	–	208	–	–	–	600	–	598	–	–
–	213	–	–	–	213	–	627	–	–	–	627
219	224	225	–	225	–	638	–	–	–	638	–
232	–	–	–	–	–	660	–	–	–	–	–
237	–	–	–	–	–	–	664	664	–	–	–
–	240	241	–	–	–	700	–	–	–	–	–
–	246	–	–	246	–	–	707	–	710	–	–
262	260	–	260	–	–	–	–	–	–	–	736
–	266	–	–	265	–	740	–	–	–	–	–
–	287	286	–	–	–	800	–	–	–	–	–
290	–	–	–	–	–	–	849	–	849	–	–
–	293	292	291	–	–	–	–	–	–	853	–
311	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	859
–	314	–	–	314	–	865	–	–	–	–	–
337	–	–	–	–	–	895	–	–	–	–	–
–	340	–	–	–	340	–	904	904	–	–	–

Les spectres ont été enregistrés avec un spectromètre Raman « Coderg » PHI doté d'une source laser à argon ionisé (« Spectra-Physics 141 ») de puissance 200 mW et dont la raie excitatrice a une longueur d'onde de 4 880 Å. Les enregistrements ont été effectués dans les trois directions d'orientation du cristal, aux températures 300 et 100 K. La résolution est de 1 cm^{-1}.

RÉSULTATS. — Les raies de diffusion Raman observées sur poudre et sur monocristal dans les différentes polarisations sont rassemblées dans le tableau où nous avons également fait figurer les fréquences des bandes d'absorption infrarouge.

Les fréquences observées sur le spectre Raman de la poudre ont pu être séparées dans les différents modes actifs en diffusion Raman; par rapport au nombre de fréquences prévues par la théorie des groupes, il nous en manque une pour chaque mode A_g, B_{1g}, B_{2g}; par contre, les 14 mouvements B_{3g} sont attribués, si l'on tient compte de la raie de très faible intensité à 40 cm^{-1}. Les trois mouvements non observés sont sans doute situés à de très basses fréquences.

Du fait de la présence d'un centre d'inversion dans la symétrie de la maille cristalline, la théorie des groupes montre que toute fréquence active en Raman est inactive en infrarouge et inversement. Or, en comparant les spectres, nous constatons que si certaines fréquences sont propres à la diffusion Raman ou à l'absorption infrarouge, d'autres semblent communes dans les deux spectres; ceci peut s'expliquer par le fait que le champ cristallin n'est pas suffisant pour qu'il y ait un éclatement notable de ces fréquences, les modes B_g et B_u s'observent alors pour des fréquences identiques ou très voisines. De plus, les chaînes d'octaèdres NbO_6 situés le long de l'axe *c* mettent en jeu des groupes de doubles octaèdres de symétrie D_{2h} déformée où le centre d'inversion n'existe plus : les fréquences correspondant en particulier aux mouvements du double octaèdre peuvent donc être communes à l'infrarouge et au Raman.

L'attribution des bandes d'absorption infrarouge suivant les modes de vibration de type B_{1u}, B_{2u}, B_{3u} serait définitive si l'on effectuait des spectres de réflexion sur le monocristal; c'est ce que nous envisageons de faire prochainement.

CONCLUSION. — Cette étude nous a permis d'attribuer toutes les fréquences observées en diffusion Raman pour le niobate de calcium aux différents modes de mouvements prévus par la théorie des groupes; ce travail, allié à une étude infrarouge et élargi sur toute la série isomorphe des composés de formule $A^{II}B^{V}_2O_6$ devrait nous permettre une attribution correcte des différents mouvements existant dans ce type de composés.

(*) Séance du 5 juin 1974.

(1) J. P. CUMMINGS et S. H. SIMONSEN, *Amer. Min.*, 55, 1970, p. 66.
(2) J. H. STURDIVANT, *Z. Kristallogr.*, 75, 1930, p. 88-108.
(3) S. BHAGAVANTAM et T. VENKATARYUDU, *Proc. Indian Acad. Sc.*, A 9, 1939, p. 224.

Institut de Chimie,
École centrale des Arts et Manufactures,
92290 *Châtenay-Malabry.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Évolution de la modulation globale de la bande secondaire du chromophore benzénique en fonction de substituants méthyles et cycloalcéniques.* Note (*) de MM. **Bernard Vidal** et **Patrick Decock**, transmise par M. Georges Champetier.

L'indice de structure fine de la « bande secondaire » du nuage π du chromophore benzénique a été étudié dans une série de produits contenant des dérivés méthyles et des benzocycloalcènes.

J. E. Dubois et A. Cosse-Barbi [(1), (2), (3)] ont proposé, pour l'étude de la transition $^1A_2$-$^1A_1$ du carbonyle, un indice qui rend compte globalement de la structure fine. Nous utiliserons ici cette notion pour l'étude de la bande secondaire du chromophore benzénique (transition du type $^1B_{2u}$-$^1A_{1g}$ du benzène). Cependant la définition en a été modifiée. Elle est explicitée dans la figure 1 : $I_{sf} = S_1/(S_1 + S_2)$. I_{sf} tend vers 1 quand la structure

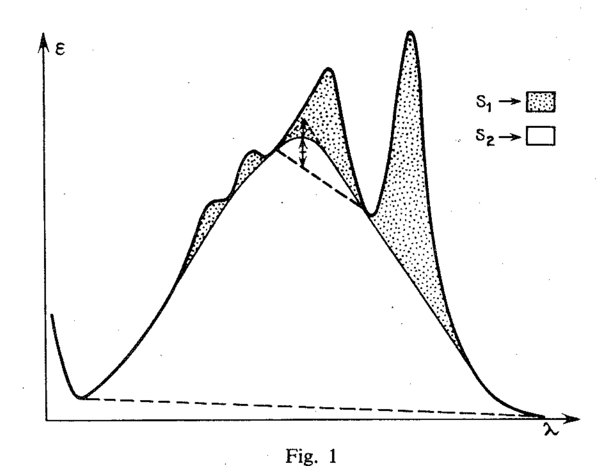


Fig. 1

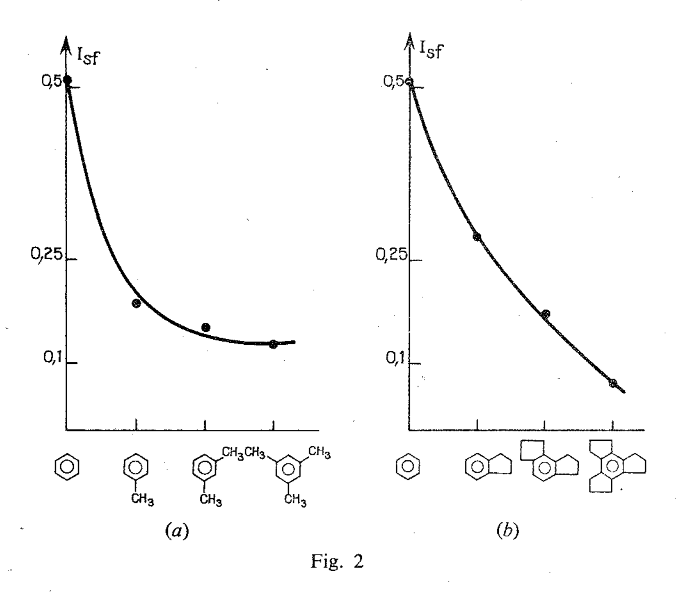
est totalement résolue. L'enveloppe interne est approchée par des tangentes à la courbe représentative du spectre, appliquées à la base de chaque pic. La pente de ces droites doit, pour les segments dont le point de contact inférieur est plus élevé que la mi-hauteur de l'enveloppe, aller en diminuant. Pour éviter un sommet anguleux on le détermine arbitrairement comme indiqué sur la figure 1.

Dans la série des corps de la figure 2*a* l'indice relatif au benzène est le plus élevé car le noyau aromatique ne subit aucune perturbation. L'indice décroît au fur et à mesure que le nombre de méthyles augmente, et qu'augmentent les perturbations, perturbations d'interactions vibrationnelles ou d'effets électroniques. Notons que l'indice de l'isopropylbenzène est identique à celui du toluène : $0{,}18_5$. L'influence sur le niveau global de fond continu est donc la même malgré la différence de taille et la différence d'effets électroniques : au-delà de la première liaison la taille du substituant ne serait donc pas un facteur fondamental. On constate aussi que l'indice est plus affecté par des perturbations s'appliquant en plusieurs points du cycle que par une perturbation unique et plus importante.

Pour les diméthylbenzènes on constate une décroissance de l'indice quand les méthyles se rapprochent. Leur action sur le niveau de fond continu est donc exaltée par leur proximité.

Le *p*-xylène a un indice inférieur à celui du toluène malgré deux méthyles substituants. Ceci est dû à une modification de la structure vibrationnelle de la transition. De tels effets de symétrie interviennent naturellement à des degrés divers dans chacune des séries, mais ils peuvent varier régulièrement ce qui empêche une évolution anarchique de l'indice.

On a remarqué (isopropylbenzène) que la liaison directement fixée sur le noyau intervenait de manière prépondérante. Si dans l'*o*-xylène ($I_{sf} = 0,07$) on limite la mobilité des deux substituants, leur interaction vibrationnelle avec le noyau devrait diminuer, donc



(*a*) (*b*)

Fig. 2

l'indice devrait croître : les indices de la tétraline et ceux de l'indane sont effectivement de 0,21 et de $0,28_5$. D'ailleurs l'indane a l'indice le plus élevé des trois car la mobilité de ses liaisons substituantes est la plus restreinte. On peut vérifier cette influence respective des deux cycles sur un autre chromophore. Les indices relatifs à la transition $^1A_2$-$^1A_1$ de la cyclopentanone et de la cyclohexanone (0,10 et 0,02) présentent une évolution analogue, cependant plus tranchée car l'influence du cycle à six éléments est d'autant plus efficace que le chromophore influencé est plus petit.

La tension induite dans le noyau aromatique par les cycles à six et cinq éléments est très faible ([4]). Si elle intervenait elle devrait faire décroître l'indice en passant du cycle à six éléments à celui n'ayant que cinq éléments. Ce n'est pas le cas. Cela confirme que le facteur prépondérant est bien la mobilité des liaisons substituantes dans le cas tout au moins où il n'y a qu'une ou deux substitutions voisines. L'indice de l'*o*-xylène représente alors l'ordre de grandeur de la limite que l'on pourrait atteindre par augmentation de la taille du cycle substituant : la mobilité des liaisons fixées sur le noyau aromatique serait en effet accrue, dans la mesure où il n'y aurait pas de pertubations internes au sein de la chaîne.

TABLEAU

Indices de structure fine (spectres en ε, lignes de base corrigées)

Composés	I_{sf}	Solvant	N°	Composés	I_{sf}	Solvant	N°
			Bande secondaire des dérivés du benzène				
Benzène	0,51	CH	I				
Toluène	0,18₅	CH	II				
p-xylène	0,25	CH	III		0,17	H	X
o-xylène	0,07	CH	IV				
m-xylène	0,15	CH	V		0	H	XI
1.3.5 triméthyl-benzène	0,12₅	CH	VI				
Isopropylbenzène	0,18₅	CH	VII				
Indane	0,28₅	EP	VIII		0,13	EP	XII
Tétraline	0,21	EP	IX				
					0,07	EP	XIII
			Transition $^1A_2-^1A_1$ des cétones				
Cyclopentanone	0,10	CH	XIV	Cyclohexanone	0,02	CH	XV

CH : cyclohexane; EP : éther de pétrole; H : hexane.

Lorsqu'on considère la série constituée par : le benzène, l'indane, l'*as*-hydrindacène, et le trindane (*fig.* 2 *b*) dans laquelle au noyau benzénique est accolé un nombre croissant de cycles à cinq éléments, on constate un abaissement de l'indice de structure fine allant de 0,51 à $0{,}28_5$ puis 0,17 et enfin 0,07. La décroissance dans cette série est moins brusque que dans la série des dérivés méthylés, mais elle obéit aux mêmes lois : l'indice décroît lorsque l'interaction croît. Comme la tension d'un cycle cyclopenténique n'intervient pas sur l'indice, le spectre du trindane est très semblable à celui de l'hexaméthylbenzène ([5]). L'évolution de la symétrie, bien que modifiant la structure vibrationnelle n'a pas ici une influence prépondérante sur l'indice. En effet la symétrie locale du nuage π est D_{6h} dans le benzène, elle est approximativement la même dans le cas du trindane et ce sont cependant les termes qui dans la série ont les indices les plus différents.

La disparition de toute structure fine dans la molécule XI a été attribuée par H. Rapoport et G. Smolinsky ([6]) à une déformation du plan du noyau benzénique par un phénomène de tension. Cette interprétation paraît correcte à la lumière des travaux de D. J. Cram ([7]).

Le remplacement d'un des cycles à cinq éléments dans l'*as*-hydrindacène, X, par un cycle à six éléments doit faire décroître l'indice puisque la mobilité de deux des liaisons substituantes est accrue. C'est bien ce que l'on constate : il passe de 0,17 à 0,13. Cette variation est du même ordre de grandeur que celle observée dans le passage de l'indane à la tétraline (rapport des indices 1,3 dans les deux cas).

A la suite de cette étude on peut noter que, la nature des substitutions faisant varier la structure vibrationnelle de la transition, il est préférable de limiter la comparaison d'indices au sein de séries homologues.

M. le Professeur H. Rapoport de l'Université de Berkeley nous a fourni l'enregistrement des spectres des corps X et XI. Le Docteur E. A. Johnson du « National Institute for Biological Standards and Control » (Londres) a bien voulu nous faire parvenir les spectres de nombreux dérivés cycloalcéniques.

(*) Séance du 13 mai 1974.

(1) J. E. Dubois et A. Cosse-Barbi, *Spectrochimica Acta*, 28 A, 1972, p. 523.
(2) A. Cosse-Barbi et J. E. Dubois, *Spectrochim. Acta*, 28 A, 1972, p. 539.
(3) A. Cosse-Barbi et J. E. Dubois, *Spectrochim. Acta*, 28 A, 1972, p. 561.
(4) C. S. Cheung, M. A. Cooper et S. L. Manatt, *Tetrahedron*, 27, 1971, p. 701.
(5) *U. V. Atlas of Organic Compounds*, Butterworths, II, 1966.
(6) H. Rapoport et G. Smolinsky, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 1171.
(7) D. J. Cram, N. L. Allinger et H. Steinberg, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1964, p. 6132.

Laboratoire de Physicochimie C 2,
U. E. R. de Chimie,
Centre de Spectrochimie,
Université des Sciences et Techniques de Lille,
59650 *Villeneuve-d'Ascq.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Iminoaziridines : nouvelle voie d'accès aux formyl-2 aziridines.* Note (*) de Mme **Lya Wartski** et M. **Alain Sierra Escudéro**, présentée par M. Henri Normant.

Les imines dérivées des aziridinoaldéhydes s'hydrolysent avec de bons rendements. Une nouvelle synthèse de ces composés permet d'accéder aisément aux formyl-2 aziridines.

L'obtention classique des imines à partir des aldéhydes est facilement applicable aux formyl-2 aziridines. Après avoir obtenu le premier exemple d'aldimine aziridine ([1]) nous avons généralisé cette réaction aux dialcoyl-1,3 éthylèneimines *cis* et *trans* ([2]) préparées par réduction ménagée des esters correspondants [([3]), ([4])]. Les imines aziridines sont obtenues avec des rendements de l'ordre de 95 %.

$$R_1{-}CH{-}CH{-}CHO \ (\text{cycle } N{-}R_2) \ \underset{H^+}{\overset{R_3NH_2\ (\text{voie I})}{\rightleftharpoons}} \ R_1{-}CH{-}CH{-}CH{=}NR_3 \ (\text{cycle } N{-}R_2)$$

cis ou *trans* — *cis* (*a*) ou *trans* (*b*)

Les exemples suivants sont tous nouveaux sauf **1** :

$R_1 = H$ et $R_2 = R_3 = t\text{-Bu}$ ([1]), **1**

$R_1 = Me$, $R_3 = t\text{-Bu}$ et $R_2 = Me$ (**2**), IsPr (**3**), t-Bu (**4**)

On sait que le cycle aziridine est fragile en milieu acide et qu'il conduit à des produits d'ouverture ([3]). Nous avons pu cependant réaliser l'hydrolyse acide des aldimines dans des conditions relativement douces qui permettent de régénérer la fonction aldéhyde en conservant le cycle azoté. Les rendements en aldéhyde sont d'environ 70 % pour les imines **1**, **3** *a* et **3** *b*.

Nous avons pu également synthétiser directement les iminoaziridines en généralisant la méthode de Cromwell ([5]) aux aldéhydes α, β-éthyléniques.

Après bromation, l'action des amines primaires sur les aldéhydes dibromés conduit en une seule étape aux alcoyl-1 et dialcoyl-1,3 imine aziridines avec des rendements de 70 à 80 %.

$$R_1{-}CH(Br){-}CH(Br){-}CHO \xrightarrow[R_2NH_2\ (\text{voie II})]{} R_1{-}CH{-}CH{-}CH{=}NR_2 \ (\text{cycle } N{-}R_2)$$

cis (*a*) et *trans* (*b*)

$$\downarrow H^+$$

$$R_1{-}CH{-}CH{-}CHO \ (\text{cycle } N{-}R_2)$$

Cette méthode a été appliquée aux exemples suivants : **1**, **4** *a* et **4** *b* déjà obtenus par la voie I et **5** *a* et **5** *b* (R_1 = Me et R_2 = Is Pr).

Dans les cas où R_1 = Me on isole le mélange des imines *cis* et *trans* dont les proportions sont déterminées par chromatographie en phase gazeuse : 70-30 pour **5** et 60-40 pour **4**. Leur séparation a été effectuée par distillation à la bande tournante.

L'hydrolyse acide conduite séparement sur les imines *cis* et *trans* **5** *a* et **5** *b* fournit bien les aldéhydes attendus.

Le tableau suivant regroupe les constantes physiques des aldimines nouvelles synthétisées.

TABLEAU

	É°/(mmHg)	n_D (°C)	Spectres de masse
2 *a*.........	82/$_{40}$	1,4467 (20)	154, 139, 126, 110, 97, 83, 70
2 *b*.........	62/$_{40}$	1,4580 (22)	
3 *a*.........	70/$_{15}$		182, 167, 126, 111, 109, 94, 83, 70, 41
3 *b*.........	32/$_{0,3}$	1,4465 (20)	
4 *a*.........	65/$_5$	1,4415 (20)	196, 181, 123, 108, 83, 67, 58, 57, 41
4 *b*.........	65/$_3$	1,4452 (20)	
5 *a*.........	55/$_6$	1,4352 (20)	168, 153, 109, 94, 69, 67, 41
5 *b*.........	60/$_6$	1,4470 (20)	

Les caractéristiques physiques et les propriétés chimiques des aldéhydes seront décrites dans une prochaine publication ([2]).

Cette nouvelle méthode constitue donc une excellente voie d'accès aux formyl-2 aziridines, les rendements à partir des aldéhydes dibromés étant de 50 à 60 %.

Les aziridinoimines sont caractérisées en RMN par le doublet du proton imine à 7-7,5.10^{-6} avec $J_{H_\alpha H_i}$ = 6,5 Hz dans $CDCl_3$. Les constantes de couplage des protons du cycle sont de l'ordre de 6,5 Hz pour les composés *cis* et 3 Hz pour les *trans*.

L'étude RMN en température variable (– 30° + 90°) montre que les composés *cis* n'existent pratiquement que sous une seule forme A dans laquelle le substituant R_2 subit le minimum d'interactions stériques c'est-à-dire en *trans* de R_1 et du groupe imine.

Par contre pour les composés *trans* **2** *b*, **3** *b* et **5** *b* on décèle dès la température ordinaire dans $CDCL_3$, l'existence de deux invertomères A et B dans les proportions de 70-30 pour **2** *b* et environ 50-50 pour **3** *b* et **5** *b*. Pour **4** *b* l'inversion est très rapide dans ces conditons. On retrouve des phénomènes analogues à ceux décrits pour les aziridinoesters ([6]). Ces premiers résultats seront précisés ultérieurement.

(*) Séance du 27 mai 1974.

([1]) L. Wartski, C. Wakselman et A. Sierra Escudéro, *Tetrahedron Letters*, 1970, p. 4193.
([2]) L. Wartski et A. Sierra Escudero (à paraître).
([3]) L. Wartski et C. Wakselman, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 1478.
([4]) L. Duhamel, P. Duhamel et P. Siret, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1973, p. 2460.
([5]) O. C. Dermer et G. Ham, *Ethylenimine and other aziridines*, Academic press Enc., New York, 1969.
([6]) L. Wartski, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1005; J. L. Pierre, P. Baret et P. Arnaud, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1971, p. 3619; C. Bouteville, Y. Gelas-Mialhé et R. Vessière, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 1606.

Laboratoire de Chimie
de l'École Normale Supérieure,
Laboratoire de réactions sélectives,
associé au C. N. R. S.,
24, rue Lhomond,
75005 Paris.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Hydroborations suivies d'oxydations chromiques : Nouvelles synthèses de chromanones et de chromones.* Note (*) de MM. **Berdj Serge Kirkiacharian, Georges Habib Elia** et **Georges Mahuzier**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

L'hydroboration suivie d'oxydation chromique de la méthyl-3 coumarine et des méthyl-3 hydroxy-4 coumarines permet d'accéder directement aux méthyl-3 chromanones-4 correspondantes. La déshydrogénation des méthyl-3 chromanones forme les méthyl-3 chromones.

L'application des différentes possibilités de synthèse offertes par la réaction d'hydroboration aux hétérocycles oxygénés constitue une part importante des recherches de l'un de nous [([1]) à ([7])].

Afin de développer des nouvelles voies d'accès aux chromanones et aux chromones substituées sur le sommet 3, la réaction d'hydroboration suivie d'oxydation chromique

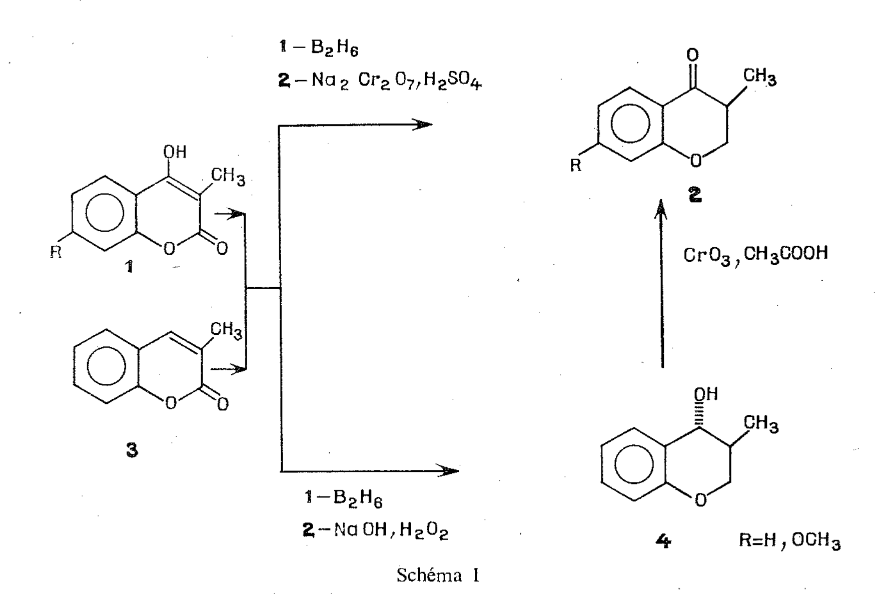


Schéma I

a été étudiée. En effet, cette méthode avait déjà permis de préparer des cétones à partir des dérivés éthyléniques [([8]), ([12])].

L'hydroboration suivie d'oxydation par l'eau oxygénée des coumarines et des hydroxy-4 coumarines donnant lieu à la formation de chromanols [([1]) à ([7])], nous avons pensé *a priori* que l'hydroboration suivie d'oxydation chromique de ces mêmes molécules devait pouvoir conduire aux chromanones correspondantes, en une seule étape, sans qu'il soit nécessaire de passer par l'intermédiaire des chromanols.

Afin de vérifier la validité de nos hypothèses, cette réaction a été appliquée à la méthyl-3 hydroxy-4 coumarine **1** (R = H) conformément à une technique déjà connue ([8]), ce qui a effectivement permis d'isoler la méthyl-3 chromanone-4 **2**.

En vue de confirmer la structure de ce premier représentant de la série, cette réaction a été étendue à la méthyl-3 coumarine **3**, ce qui a permis de séparer la même méthyl-3 chromanone-4 **2**.

Mais la structure de la méthyl-3 chromanone-4 **2** pouvait être également confirmée s'il était possible de l'obtenir par oxydation du méthyl-3 chromanol-4 *trans* **4** déjà connu [(1) à (3)]. De fait, l'oxydation chromique du méthyl-3 chromanol-4 **4** nous a permis d'accéder à la même chromanone **2**.

Le schéma I représente l'ensemble des nouvelles voies d'accès aux méthyl-3 chromanones-4 qui ont été développées.

Schéma II

L'identité des trois méthyl-3 chromanones-4 **2** issues des trois composés **1**, **3** et **4** a été établie par l'épreuve du point de fusion mélangé et la superposition de leurs spectres infrarouges.

La méthyl-3 chromanone-4 **2** a pu être difficilement cristallisée dans un mélange hexane-benzène, elle présente un P. F. de 27-28°C. Son spectre infrarouge pris en solution chloroformique présente une bande $\nu_{C=O}$ à 1 685 cm^{-1} caractéristique des chromanones-4. Elle forme de même une semicarbazone dont le P. F. de 238°C est identique à celui déjà décrit pour ce même composé (9).

La formation de la méthyl-3 chromanone-4 **2** à partir de l'hydroxy-4 méthyl-3 coumarine pourrait s'expliquer selon le schéma II, avec participation du groupement hydroxyle énolique conduisant successivement à la chromone **5**, l'ion pyrilium **6** et au chromène **7** en tant qu'intermédiaires; l'hydroboration suivie d'oxydation chromique de **7** permettant de former la méthyl-3 chromanone-4 **2**.

Dans le cas de la méthyl-3 coumarine **3** on est également conduit au même intermédiaire **6** d'où l'on accède à la méthyl-3 chromanone-4 **2**, selon (schéma III).

En vue de généraliser cette réaction, nous l'avons également appliquée à l'hydroxy-4 méthoxy-7 méthyl-3 coumarine (**1** : R = OCH_3); elle nous a permis d'isoler la méthoxy-7 méthyl-3 chromanone-4 (**2** : R = OCH_3), de P. F. 52°C de benzène-hexane, spectre infrarouge $\nu_{C=O}$ 1 685 cm^{-1} dans $CHCl_3$, spectre de masse $M^+ = 192$.

3 — 1-B_2H_6, 2-$Na_2Cr_2O_7$, H_2SO_4 → … → **6** → **2**

Schéma III

Enfin l'obtention des méthyl-3 chromanones-4 présente un intérêt complémentaire puisqu'elle peut donner lieu à la synthèse des chromones correspondantes difficilement accessibles par d'autres voies. C'est ainsi que la déshydrogénation de la méthy-3 chromanone-4 (**2** : R = H) et de la méthoxy-7 méthyl-3 chromanone-4 (**2** : R = OCH_3) a été effectuée par un chauffage de deux heures à 240°C en présence de charbon palladié à 10 %, ce qui a permis d'obtenir les deux chromones attendues **7** (schéma IV).

2 — Pd/C, 240°C → **7** R=H, OCH_3

Schéma IV

La structure des méthyl-3 chromones a été établie par leurs spectres infrarouges, $\nu_{C=O}$ à 1 640 cm^{-1}, caractéristique des chromones-4 et par leurs spectres de masse. D'autre part, dans le cas de la méthyl-3 chromone-4, cette structure a été retenue par comparaison avec un échantillon de référence préparé selon ([10]) par la superposition de leurs spectres infrarouges et par l'épreuve du point de fusion mélangé.

La méthyl-3 chromone (**7** : R = H) a un P. F. de 69°C, tandis que la méthoxy-7 méthyl-3 chromone (**7** : R = OCH_3) fond à 109-110°C, ces deux dérivés ayant été cristallisés dans un mélange benzène-hexane.

Tous les composés obtenus donnent des résultats de microanalyse satisfaisants et dans tous les cas, la séparation des produits a été achevée par chromatographie sur colonne de gel de silice.

L'application de ces nouvelles réactions à la synthèse de diverses chromanones et chromones ainsi que d'isoflavanones, d'isoflavones, d'homoisoflavanones et d'homoisoflavanones est actuellement en cours ([11]).

(*) Séance du 29 avril 1974.

(1) B. S. KIRKIACHARIAN et D. RAULAIS, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 464.
(2) B. S. KIRKIACHARIAN et D. RAULAIS, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 1139.
(3) B. S. KIRKIACHARIAN, *Ibid.*, 1973, p. 999.
(4) B. S. KIRKIACHARIAN et D. BILLET, *Ibid.*, 1972, p. 3292.
(5) B. S. KIRKIACHARIAN, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 2096.
(6) B. S. KIRKIACHARIAN et H. CHIDIAC, *Ibid.*, 276, série C, 1973, p. 795.
(7) B. S. KIRKIACHARIAN et M. GARNIER, *Ibid.*, 277, série C, 1973, p. 1037.
(8) H. C. BROWN et C. P. GARG, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 2951.
(9) J. MASSICOT, *Thèse Ingénieur-Docteur*, n° 81, Lyon, 1955.
(10) C. MENTZER et P. MEUNIER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1944, p. 302.
(11) B. S. KIRKIACHARIAN (Recherches en cours).
(12) R. PAPPO, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 1010.

Laboratoire de Pharmacie chimique,
Faculté Française de Médecine et de Pharmacie,
B. P. n° 5076,
Beyrouth, Liban.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Séparation par distillation des époxydes* cis *et* trans *de limonène. Leur hydrogénation en présence de nickel de Raney.* Note (*) de MM. **Alain Kergomard** et **Henri Veschambre**, présentée par M. Henri Normant.

Nous avons séparé le mélange des isomères *cis* et *trans* des époxydes de limonène par distillation et étudié le mélange des carvomenthols obtenu par hydrogénolyse de chacun des isomères par le nickel de Raney.

Les séparations déjà décrites des époxydes isomères *cis* **1** et *trans* **2** de limonène nécessitent une suite d'au moins trois réactions, et ce avec un rendement de 39 % seulement en isomère *cis* ([1]). Le mélange des époxydes obtenu par action de l'acide perphtalique ([2]) peut être séparé beaucoup plus simplement par une distillation sur une colonne « Nester-Faust » NFA-100 sous une pression de 12 mm de mercure. Les dernières fractions sont constituées de l'isomère *trans* pur, pour obtenir le *cis* pur, il faut un deuxième tour de distillation des premières fractions.

Les spectres de RMN du proton ont déjà été décrits ([1]). Les spectres du ^{13}C vérifient la corrélation mise en évidence par G. Lukacs ([3]) pour le déplacement chimique du carbone en γ de stéroïdes époxydés en 3,4 ou en 2,3. Seul, en effet, le carbone 4 de l'isomère *cis* subit un déplacement sensible vers les champs forts ($\delta = 36{,}3.10^{-6}$) par rapport au limonène ($\delta = 41{,}2.10^{-6}$) (déplacement du carbone 4 de l'isomère *trans* : $40{,}9.10^{-6}$) ([4]).

Nous avons repris l'étude de l'hydrogénation catalytique des deux isomères purs par le nickel de Raney pour préciser le comportement de chaque isomère au cours de cette réaction déjà étudiée sur le mélange des isomères *cis* et *trans* par M. T. Geneix et l'un de nous A. Kergomard ([5]), qui avaient obtenu un mélange de carvomenthols riches en isomères *iso*. Nous avons également essayé de vérifier l'hypothèse de Mitsui et coll. ([6]) concernant la stéréosélectivité du catalyseur employé. Selon ces auteurs, l'oxygène époxydique se place au contact de la surface du nickel de Raney conduisant à une addition « *cis* » d'une molécule d'hydrogène, alors qu'il se place en position inverse avec le palladium; si l'on rajoute de petites quantités de soude au nickel de Raney, on retrouve la stéréosélectivité du palladium. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau.

Chaque époxyde traité avec deux échantillons de nickel de Raney donne des résultats légèrement différents.

L'époxyde *cis* traité 1/2 h à l'autoclave donne entre 65 et 80 % d'isocarvomenthol **6**, entre 15 et 30 % de néocarvomenthol **4**. L'isocarvomenthol résulte d'une addition d'hydrogène en *cis* avec rupture de la liaison C_1-O. Pour le néocarvomenthol, l'addition d'hydrogène correspond à une attaque du carbone en 1, en arrière par rapport à l'oxygène. Traité 8 h, le même époxyde donne un mélange plus complexe, du néoisocarvomenthol **5** étant apparu. Ce dernier isomère n'est pas un produit de la réaction mais provient de l'isocarvomenthol **6** par une isomérisation déjà décrite sur d'autres substrats ([7]). Une vérification a été effectuée par traitement de chacun des alcools dans les conditions de l'hydrogénation. L'équilibration de l'isocarvomenthol et du néoisocarvomenthol a été ainsi observée (tableau).

L'époxyde *trans* traité 1/2 h dans l'autoclave donne de 20 à 30 % de carvomenthol **3** résultant de l'addition d'hydrogène en *cis* avec rupture de la liaison C_1-O de 20 à 40 % de néoisovarcomenthol **5** provenant d'une attaque sur le carbone 1 en arrière par rapport

au cycle oxiranne. On trouve en outre dans le mélange un peu d'isocarvomenthol **6** et du néocarvomenthol **4**. Ces deux composés proviennent de l'isomérisation des alcools **3** et **5** formés (vérifications analogues aux précédentes par équilibration, tableau).

TABLEAU ([a])

	Temps	3	4	5	6	7	*m* moles de soude
Époxyde *cis* :	–	–	–	–	–	–	–
1[er] échantillon de catalyseur........	1/2 h	0	16	0	81	3	0
	8 h	0	20	25	53	3	0
2[e] échantillon de catalyseur.......	1/2 h	0	31	3	66	0	0
	1/2 h	0	9	16	77	0	2
	1 h	0	10	19	71	0	4
Époxyde *trans* :	–	–	–	–	–	–	–
1[er] échantillon de catalyseur........	1/2 h	21	6	39	13	22	0
	8 h	21	3	33	18	25	0
2[e] échantillon de catalyseur........	1 h	31	3	19	6	41	0
	1 h	23	3	33	10	42	2
	2 h	18	2	43	7	30	4
Isocarvomenthol....................	8 h	–	–	47 (8) (*b*)	53 (92)	–	–
Carvomenthol......................	8 h	82 (90)	9	9 (9)	–	–	–
Néoisocarvomenthol.................	8 h	3 (3)	–	66 (97)	32	–	–
Néoisocarvomenthol + Isocarvomenthol................	24 h	–	–	46 (64)	54 (36)	–	–

([a]) Conditions opératoires : 1 g d'époxyde (ou d'alcool) dans 10 ml d'éthanol, 1 g de nickel de Raney à 80°C et 120 kg/cm^2 d'hydrogène. Composition du mélange déterminé par CPV (carbowax). Identification de chaque constituant séparé par CPV grâce aux spectres de RMN ^1H ([9]).

([b]) Les chiffres entre parenthèses correspondent à la composition du mélange avant isomérisation.

Enfin on doit noter la présence d'hydroxy-1 *p*-menthane **7**. Il s'agit en effet de l'isomère *trans* identifié par comparaison (spectres de RMN et CPV) avec un échantillon préparé par oxymercuration-démercuration du carvomenthène selon Brown [8]. La proportion obtenue varie de 20 à 40 % selon le nickel de Raney utilisé. Il peut provenir soit d'une attaque *cis*, soit d'une attaque en arrière sur C 2.

Les résultats obtenus lorsqu'on ajoute de la soude au catalyseur sont également donnés dans le tableau. Dans le cas de l'isomère *cis*, nous avons le résultat inverse de celui attendu, le pourcentage d'isocarvomenthol et de néoisocarvomenthol augmente (de 69 à 90 %). Dans le cas de l'isomère *trans* on note un effet non négligeable, dans le sens prévu par Mitsui. Le pourcentage de carvomenthol et de néocarvomenthol diminue, passant de 34 à 20 %, alors que celui du néoisocarvomenthol et de l'isocarvomenthol augmente passant de 25 à 50 %. La prise en compte de l'alcool tertiaire **7** parmi les produits normalement attendus (par addition *cis*) avec le nickel pur ne change pas le résultat, en effet le pourcentage d'alcool tertiaire de carvomenthol et de néocarvomenthol diminue encore, passant de 75 % à 50 %.

En conclusion, on doit noter que la stéréosélectivité du nickel de Raney dans l'hydrogénolyse de l'isomère *trans* est faible, elle est beaucoup plus marquée pour l'isomère *cis*, l'isocarvomenthol étant nettement prépondérant, d'où sa mise en évidence dans l'hydrogénolyse du mélange des isomères [5]. L'addition de soude n'aboutit pas à des résultats nets.

(*) Séance du 5 juin 1974.

(1) F. W. Newhall, *J. Org. Chem.*, 29, 1964, p. 185; R. Wylde et J. M. Teulon, *Bull. Soc. Chem.*, 1970, p. 758.

(2) E. E. Royals et L. L. Harrell Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 3405.

(3) K. Tori, T. Koheno, M. Sangare, B. Seste, B. Delpech, A. Ahond et G. Lukacs, *Tetr. Lett.*, 1974, p. 1157.

(4) Les spectres des ^{13}C ont été déterminés sur un appareil « Bruker » HX-90, dans $CDCl_3$ (référence TMS) par G. Lukacs. δ en parties par million. Époxyde *cis* : C_1, 57,2; C_2, 30,7; C_3, 25,9; C_4, 36,3; C_5, 28,7; C_6, 60,4; C_7, 148,8; C_8, 21,1; C_9, 109,1; C_{10}, 24,2. Époxyde *trans* : C_1, 57,5; C_2, 30,9; C_3, 24,4; C_4, 40,9; C_5, 30,0; C_6, 59,3; C_7, 149,2; C_8, 20,2; C_9, 109,1; C_{10}, 23,1.

(5) A. Kergomard et M. T. Geneix, *Bull. Soc. Chem.*, 1958, p. 394.

(6) S. Mitsui et Y. Nagahisa, *Chem. and Ind.*, 1965, p. 1975; A. Suzuki, M. Miki et M. Itoh, *Tetrahedron*, 1967, 23, p. 3621.

(7) G. Chiurdoglu et W. Masschelein, *Bull. Soc. Chim. Belges*, 70, 1961, p. 767.

(8) H. C. Brown et P. J. Geoghegan, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 1522.

(9) S. H. Schroetter et E. L. Eliel, *J. Org. Chem.*, 30, 1965, p. 1.

Université de Clermont,
Équipe de Recherche
associée au C. N. R. S. n° 392,
B. P. n° 45,
63170 *Aubière.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouvelle voie d'accès à des dérivés de la dihydro*-3.4 *quinazolinone*-4, *des tétrahydro*-1.2.3.4 *quinazolinone*-4 *et quinazolinedione*-2.4. Note (*)
de MM. **Jacques Gilbert** et **Dominique Rousselle**, présentée par M. Henri Normant.

Étude des produits obtenus par thermolyse de diamides oxaliques d'*o*-aminobenzamides monosubstitués. La dismutation suit un cours différent selon que la fonction amine oxalylée est primaire ou secondaire. Proposition d'un mécanisme.

Le principe de la méthode employée repose sur la thermolyse d'oxanilides substitués en *ortho* par un groupement carboxamide, de formule générale

Nous décrivons ci-dessous les premiers résultats de cette étude.

La synthèse de ces oxanilides comporte deux étapes :

– Ouverture de l'anhydride isatoïque ou de ses dérivés par l'amine choisie. Les rendements sont élevés;

– Condensation des anilides anthraniliques ainsi obtenus avec le chlorure d'oxalyle. Les rendements sont également élevés.

Le schéma réactionnel est différent suivant que R_2 est ou n'est pas un atome d'hydrogène.

1 *a* : $R = R_1 = R_2 = H$; **1** *b* : $R = CH(CH_3)_2$, $R_1 = R_2 = H$;

1 *c* : $R = (CH_2)_2-N(C_2H_5)_2$, $R_1 = R_2 = H$;

1 *d* : $R = -C_6H_4-OC_4H_9$, $R_1 = R_2 = H$; **1** *e* : $R = R_2 = CH_3$, $R_1 = H$.

1. Cas où R_2 est un atome d'hydrogène :

Schéma réactionnel

Technique opératoire. – L'appareillage est constitué par un ballon dans lequel plonge un thermomètre, une colonne à distiller également munie d'un thermomètre et un ensemble récepteur. On chauffe progressivement le ballon dans un bain de sable, jusqu'à fusion de l'oxanilide et distille sous très basse pression (pompe à palettes). La présence d'eau a été mise en évidence par distillation sous une pression moins réduite (trompe à eau); on peut aussi la capter dans un piège refroidi par de l'azote liquide. La thermolyse peut éventuellement être faite dans un appareil à sublimation.

Oxanilides	F	Recristallisation	Analyses Calculé C	H	N	Trouvé C	H	N
1 *a*	405°	DMF	58,94	4,33	17,19	58,63	4,28	17,16
1 *b*	358	Éthanol	64,44	6,39	13,67	64,41	6,54	13,88
1 *c*	240	Dioxanne	64,12	7,63	16,03	64,09	7,73	16,21
1 *d*	340	Purification à chaud par plusieurs solvants	69,45	6,10	9,0	69,45	6,24	8,99

Thermolyses. — **1** *a* : En raison de la sublimation, il n'a pas été possible de procéder à une distillation directe, mais par des chauffages successifs dans un sublimateur, nous avons isolé seulement une petite quantité du chlorhydrate de **2** *a*, en traitant le mélange par de l'acide chlorhydrique. F 187° (isopropanol).

Analyse : Calculé %, C 52,64, H 3,86, N 15,19; Trouvé %, C 52,66, H 3,83, N 15,34.

1 *b* : On isole **2** *b*. $É_{22}$ 210-215°; F 88-89°. Rdt 70 %. 92° selon [1].

Analyse : Calculé %, N 14,90; Trouvé %, N 14,50.

Pas d'inflexion du point de fusion avec un échantillon authentique obtenu par condensation de l'acide anthranilique avec la formylisopropylamine.

3 *b* : F 192° (toluène). Rdt 72 %.

Analyse : Calculé %, C 64,76, H 5,93, N 13,73; Trouvé %, C 64,61, H 6,19, N 13,65.

Pas d'inflexion du point de fusion après mélange avec un échantillon préparé par condensation de l'isopropylamide anthranilique avec le chloroformiate d'éthyle [2].

1 *c* : On recueille **2** *c*. $É_{0,2}$ 154-156°. Rdt 88 %.

Analyse : Calculé %, C 68,56, H 7,75, N 17,14; Trouvé %, C 68,55, H 7,94, N 17,39.

Son spectre infrarouge recouvre parfaitement celui du composé obtenu par condensation de l'acide anthranilique avec le β-diéthylaminoéthylformamide [3].

On isole **3** *c*. F 146-147° (isopropanol), Rdt 86 %. Litt. [4] 147°.

Analyse : Calculé %, C 64,36, H 7,27, N 16,09; Trouvé %, C 64,39, H 7,44, N 16,06.

1 *d* : On recueille **2** *d*. F 117-118° (éthanol), Rdt 77%.

Analyse : Calculé %, C 73,46, H 6,12, N 9,53; Trouvé, C 73,69, H 6,18, N 9,53.

Et aussi **3** *d*. F 256° (acétate d'éthyle). Rdt 72 %.

Analyse : Calculé %, C 69,67, H 5,80, N 9,13; Trouvé %, C 69,38, H 6,13, N 9,56.

Mécanisme réactionnel. — Puisqu'il s'agit de la dismutation d'une molécule symétrique, nous avons retenu la possibilité d'une scission homolytique. La liaison C—C liant les deux carbonyles est rendue fragile, particulièrement à la température de thermolyse par la présence de ces groupements identiques. On peut envisager qu'après sa rupture, l'électron célibataire attaque la liaison N—H en α et donne naissance à un atome d'hydrogène et à un groupement isocyanato qui se cyclise avec la fonction amide en *ortho*, pour donner la quinazolinedione-2.4 correspondante **3**. L'hydrogène attiré par un autre radical carbonylé conduirait à un amide benzoïque *o*-formylaminé dont la déshydratation fournirait la quinazolinone-4 correspondante **2**.

Un spectre de RPE, effectué sur **1** *c* n'a pas permis de mettre en évidence la présence de radicaux libres, vraisemblablement en raison de la température élevée (220°) et du peu de stabilité des radicaux produits.

Le spectre de masse donne le fragment m/e 262 (7 %) correspondant à la moitié de la masse moléculaire. Il n'est pas possible, pour le moment, de conclure à ce sujet et, encore moins, d'éliminer la possibilité d'une rupture hétérolytique.

2. CAS OÙ R_2 N'EST PAS UN ATOME D'HYDROGÈNE. — Le schéma réactionnel est alors le suivant :

2 [C₆H₄(CO–NH–R)(N(R₂)–CO–)]₂ = 3 **3** + **4** + H_2O

La réaction est effectuée sous azote, l'appareil de distillation étant relié à deux flacons de Mariotte destinés à recueillir les gaz éventuels et à éviter une atmosphère oxydante.

La thermolyse est effectuée sur **1** *e*. F 182° (éthanol dilué).

Analyse : Calculé %, C 62,82, H 5,75, N 14,65; Trouvé %, C 62,99, H 5,83, N 14,55.

Le spectre de masse donne le pic parent à 382.

On ne constate pas de dégagement gazeux notable.

On recueille **3** *e*. F 160° (éthanol). Rdt 98 %.

Analyse : Calculé %, C 63,15, H 5,26, N 14,73; Trouvé %, C 62,96, H 5,09, N 14,85.

Spectre de masse : pic parent à m/e 190. Point de fusion inchangé avec un échantillon authentique [5].

On a aussi **4** *e*. $É_{0,05}$ 144-146° selon [5]. Rdt 67 %.

Analyse : Calculé %, N 15,90; Trouvé %, N 15,96-15,73.

Spectre de masse : pic parent à m/e 176.

Cette huile s'oxyde lentement à l'air pour donner **3** *e*, ce qui a déjà été observé [5].

Nous n'avons recueilli que 16 % de la quantité théorique d'eau, sans doute en raison de la température élevée de la réaction.

Mécanisme réactionnel. — L'absence d'atome d'hydrogène en R_2 exclut la possibilité d'un intermédiaire isocyanique. La présence, dans le spectre de masse de **1** *e*, du pic de base m/e 191, soit exactement la moitié du pic parent, serait en faveur d'un mécanisme radicalaire.

(*) Séance du 5 juin 1974

(1) D. R. MEHTA, *Indian Pat.*, 70, 1962, p. 727.
(2) R. L. JACOBS, *J. Heter. Chem.*, 1970, p. 1327.
(3) S. SINGH, *J. Indian Chem. Soc.*, 42, 1965, p. 409.
(4) R. J. GROUT et M. W. PARTRIDGE, *J. Chem. Soc.*, 1960, p. 3551.
(5) M. VINCENT, J. MAILLARD et M. BENARD, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 119.

Centre d'Études et de Recherches de Chimie organique appliquée,
C. N. R. S.,
2 à 8, *rue Henry-Dunant,*
94320 *Thiais.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude de paramètres intervenant sur la cinétique de la réaction d'allylation du para-tert-butylphénate de sodium.* Note (*) de MM. **Gilles Auzou** et **Raoul Uzan**, présentée par M. Henri Normant.

L'influence d'un ion commun Na^+ sur la vitesse de la réaction d'allylation du para-tert-butylphénate de sodium est expérimentalement démontrée.
La réactivité de l'anion tert-butyl-4 phénoxy est fortement inhibée en présence de traces de tert-butyl-4 phénol.

On observe, lors de l'étude cinétique de la réaction d'allylation du para-tert-butylphénate de sodium dans le diméthylformamide (DMF), une consommation très rapide du bromure d'allyle dès la première minute de réaction. Après quatre minutes, la presque totalité du bromure d'allyle est consommée (tableau I). Cette décroissance de la concentration du bromure d'allyle est supérieure à celle qui est observée au cours des réactions entre halogénures d'alcoyle et phénates [(1), (2)], comme le montrent les résultats obtenus en admettant que la cinétique est d'ordre deux (tableau I). La quantité de bromure de sodium formé est mesurée par potentiométrie sur des échantillons prélevés à des temps déterminés et traités selon les techniques courantes. L'appareil utilisé est un potentiomètre enregistreur équipé d'une électrode Ag/AgCl à pont de KNO_3.

TABLEAU I

Étude cinétique de la réaction d'allylation du para-tert-butylphénate de sodium dans le diméthylformamide

t (mn)	$x.10^2$	Bromure d'allyle consommé (%)	$k_2.\text{l.mole}^{-1}.\text{s}^{-1}$
1.......	0,98	78,4	0,312
2.......	1,09	87,2	0,229
4.......	1,2	96	0,170

p.tert-butylphénate de sodium : $a = 0{,}0875$ mole.l^{-1}.
Bromure d'allyle : $b = 0{,}0125$ mole.l^{-1}.
x, concentration de NaBr formé.
Température 21°C.

C'est la raison pour laquelle, dans les expériences qui suivront celle-ci, nous ne raisonnerons pas en termes de constantes de vitesse pour définir l'évolution cinétique des réactions envisagées mais en termes de variations, exprimées en pourcentage, des concentrations en bromure d'allyle ou en bromure de sodium en fonction du temps.

Les équilibres de dissociation du sel de sodium du para-tert-butylphénol et du bromure de sodium formé, font intervenir un ion commun, l'ion sodium. Cet effet d'ion commun (3) expliquerait la diminution rapide du réactif de départ au cours du temps, le bromure de sodium formé étant plus dissocié que le para-tert-butylphénate de sodium. Nous avons vérifié un tel effet en ajoutant initialement du chlorure de sodium (10^{-2} mole.l^{-1}) au

milieu réactionnel constitué par du bromure d'allyle à 3.10^{-2} mole.l^{-1} et du para-tert-butylphénate de sodium à 10^{-2} mole.l^{-1} (tableau II).

TABLEAU II

Influence de l'ion commun Na^{+} *sur l'avancement de la réaction d'allylation du para-tert-butylphénate de sodium*

t (mn)	[bromure d'allyle].10^2 mole.l^{-1} pour [NaCl] = 0	[bromure d'allyle].10^2 mole.l^{-1} pour [NaCl] = 10^{-2} mole.l^{-1}
0.......	3	3
1.......	2,26	2,27
2.......	2,17	2,23
4.......	2,05	2,19
6.......	2,02	2,17
10.......		2,11
20.......		2,10
30.......		2,02

[para-tert-butylphénate] : 10^{-2} mole.l^{-1}.
Solvant DMF, température 21°C.

On a calculé que la consommation en bromure d'allyle est, après six minutes de réaction, de 27,4 % avec NaCl contre 32,6 % sans ion commun ajouté au départ. Si dC/dt représente la consommation en bromure d'allyle au bout de 6 mn, ce rapport est de 1,62 contre 0,62 en présence d'un ion commun.

Ces résultats montrent un net ralentissement de la réaction lorsque NaCl est ajouté au milieu réactionnel.

Par ailleurs, la formation d'un faible pourcentage de para-tert-butylphénol ne peut être totalement exclue. En effet, aux faibles concentrations en phénate de sodium, des traces d'eau dans le solvant peuvent entraîner la formation de phénol, agent complexant de l'anion phénoxy, qui peut influer sur la vitesse de disparition du phénate. Nous avons vérifié une telle hypothèse en comparant les vitesses de consommation en bromure d'allyle avec et sans $7,6.10^{-4}$ mole.l^{-1} de para-tert-butylphénol (tableau III).

TABLEAU III

Influence de l'addition du para-tert-butylphénol sur l'avancement de la réaction d'allylation du para-tert-butylphénate de sodium

t (mn)	[bromure d'allyle].10^2 mole.l^{-1} pour [p.tert-butylphénol] = 0	[bromure d'allyle].10^2 mole.l^{-1} pour [p.tert-butylphénol] = $7,6.10^{-4}$ mole.l^{-1}
0....................	3	3
1....................	2,26	2,36
2....................	2,17	–
4....................	2,05	2,32
6....................	2,02	2,30
10....................		2,28
20....................		2,22
30....................		2,20
60....................		2,12

[para-tert-butylphénate] : 10^{-2} mole.l^{-1}.
Solvant DMF, température 21°C.

Après 6 mn de réaction la consommation en bromure d'allyle passe de 32,6 à 23,1 % lorsqu'il y a addition de phénol, dC/dt passe alors de 1,62 à 0,38.

Des traces d'eau favorisant la formation de phénol libre provoquent un abaissement sensible de la vitesse d'évolution de la réaction.

Une étude plus systématique d'effet de milieu fera l'objet d'une prochaine communication.

(*) Séance du 5 juin 1974.

(1) J. Ugelstad, A. Berge et H. Listou, *Acta. Chem. Scand.*, 19, 1965, p. 208.
(2) H. Ginsburg, G. Le Ny, O. Parguez et B. Tchoubar, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 301.
(3) A. Berge et J. Ugelstad, *Acta. Chem. Scand.*, 19, 1965, p. 742.

G. A. :
Unité de Pharmacologie chimique de l'I. N. S. E. R. M.,
17, *rue du Fer-à-Moulin,*
75005 *Paris;*

R. U. :
Laboratoire de Chimie organique Physique,
Université de Picardie,
33, *rue Saint-Leu,*
80039 *Amiens-Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de sels de vinylphosphoniums substitués.* Note (*) de MM. **Henri Christol, Henri-Jean Cristau, Jean-Paul Joubert** et **Mohamed Soleiman,** présentée par M. Henri Normant.

Les sels de vinylène-1.2 bisphosphoniums réagissent avec les composés à hydrogène mobile (alcools, phénols, thiols, phosphines secondaires) en présence de triéthylamine pour fournir des sels de vinylphosphoniums substitués **5**, de structure E.

Nous avons déjà eu l'occasion de décrire la synthèse des sels de vinylène-1.2 bisphosphoniums **1**, par action d'halogénure ou d'anhydride acétique sur les phosphines tertiaires et de préciser leur stéréochimie E ainsi que leur mécanisme de formation ([1]).

$$2\,R_3P + 2\,CH_3COBr \xrightarrow[(-CH_3CO_2H)]{} R_3\overset{+}{P}-CH=CH-\overset{+}{P}R_3\;2\,Br^-$$

1

Ces sels **1**, comme tous les disels de phosphoniums présentant l'enchaînement P—C—C—P dans leur structure, ont un comportement particulier en milieu basique, qui les distingue des autres sels de phosphoniums. C'est ainsi que leur hydrolyse basique correspond à une dégradation caractéristique en un mélange équimolaire de phosphine et de son oxyde avec formation simultanée d'acétylène ([1]).

$$\Phi_3\overset{+}{P}-CH=CH-\overset{+}{P}\Phi_3\;2\,Br^- \xrightarrow[-2\,NaBr;\;-H_2O]{NaOH} \Phi_3P + HC\equiv CH + \Phi_3PO$$

1

Dans la présente Note nous décrirons le comportement des sels de vinylène-1.2 bistriphénylphosphonium **1** en présence d'un autre type de base, les amines tertiaires.

Brophy et Gallagher ([2]) ont montré que le sel d'éthylène-1.2 bisphosphonium **2** réagit avec la triéthylamine pour conduire au sel de vinylphosphonium **3** par une réaction d'élimination différente de celle observée dans l'hydrolyse basique.

$$\Phi_3\overset{+}{P}-CH_2CH_2\overset{+}{P}\Phi_3\;2\,Br^- \xrightarrow[-\Phi_3P;\;-Et_3N,\,HBr]{Et_3N} \Phi_3\overset{+}{P}-CH=CH_2\;\;Br^-$$

2 **3**

Le sel **1** a un comportement analogue au sel **2** et sa réaction avec la triéthylamine constitue une nouvelle synthèse du sel d'éthynyltriphénylphosphonium **4**, pour lequel la seule voie d'accès décrite dans la littérature [([3]), ([4])] consiste à faire réagir la triphénylphosphine sur un halogénoacétylène.

$$\Phi_3\overset{+}{P}-C\equiv CH\;\;Br^-$$

4

Comme ce sel d'éthynylphosphonium est un composé très hygroscopique, nous l'avons fait réagir *in situ* pour former les sels de vinylphosphoniums substitués **5**, en utilisant la propriété des sels d'éthynylphosphoniums, mise en évidence par Hoffmann [(5), (6)], d'additionner facilement des composés ZH à hydrogène mobile sur la triple liaison activée.

$$\underset{\mathbf{1}}{\Phi_3\overset{+}{P}-CH=CH-\overset{+}{P}\Phi_3\,2\,Br^-} \xrightarrow[-\Phi_3P;\ -Et_3N,\ HBr]{Et_3N/ZH} \underset{\mathbf{5}}{\Phi_3\overset{+}{P}-CH=CH-Z\ Br^-}$$

La réaction, effectuée sous azote, consiste à additionner lentement un équivalent de triéthylamine à un mélange d'un équivalent de disel **1** et de composé ZH, en quantité équimolaire dans le chloroforme anhydre (méthode A) ou en excès comme solvant (méthode B) suivant la nature de ce composé ZH. Le traitement du mélange réactionnel est effectué par lavage de la solution chloroformique du sel **5** par une solution d'acide bromhydrique (1 N) puis par l'eau pour éliminer le bromhydrate de triéthylamine et enfin par précipitation du sel dans l'éther où la triphénylphosphine reste en solution. Les sels **5** obtenus par ce procédé, après échange d'anion le cas échéant, sont décrits dans le tableau I.

TABLEAU I

Synthèse des sels de vinylphosphoniums $\Phi_3\overset{+}{P}$—CH=CH—Z X^-

Composé	ZH	X	Méthode	Rdt (%)	F (°C)	Formule brute (*)
5 *a*...........	MeOH	Br	B	75	154-156	$C_{21}H_{20}BrOP$, H_2O
5 *b*...........	Φ OH	Φ_4B	B	80	147-149	$C_{50}H_{42}BOP$
5 *c*...........	EtSH	I	A	70	82-84	$C_{22}H_{22}IPS$
5 *d*...........	Φ SH	Br	A	61	247-249	$C_{26}H_{22}BrPS$
5 *e*...........	Φ_2PH	Φ_4B	A	72	232-233	$C_{56}H_{47}BP_2$

(*) Tous les composés ont fourni une analyse centésimale (C, H, P) correspondant à la formule brute indiquée à ± 0,3 % près.

Les spectres infrarouge et RMN, dont les principales caractéristiques sont rassemblées dans le tableau II, permettent d'identifier sans équivoque les nouveaux sels de vinylphosphoniums **5** et en particulier, pour le sel **5** *a*, d'exclure la structure **6** qui aurait pu être formulée au vu de la seule analyse centésimale : le sel isolé comporte bien une molécule d'eau de cristallisation.

$$\underset{\mathbf{6}}{\Phi_3\overset{+}{P}-CH_2-CH\begin{matrix}OH\\OCH_3\end{matrix}\quad Br^-}$$

Il faut noter en outre que ces spectres permettent de préciser, sauf pour le sel **5** *e*, la structure E de ces sels de vinylphosphoniums. En effet, leur spectre infrarouge présente bien une bande d'absorption d'intensité variable vers 970 cm^{-1}, qui doit être attribuée

vraisemblablement à la vibration de déformation hors du plan de la liaison C—H, caractéristique des structures éthyléniques disubstituées-1.2 E. Mais, l'attribution de structure E repose de manière beaucoup plus sûre sur la valeur de la constante de couplage $^3J_{P-H}$, car il a été établi (7) que les constantes de couplage $^3J_{P-H}$ pour les composés vinyliques du phosphore sont de 10 à 25 Hz pour les $^3J_{P-H}$ *cis*, alors que les $^3J_{P-H}$ *trans* varient de 30 à 50 Hz. L'analyse du système ABX des protons vinyliques montre que les constantes de couplage $^3J_{P-H}$ ont une valeur inférieure à 25 Hz. Les sels **5** ont donc bien une structure E.

TABLEAU II

Caractéristiques spectrographiques des sels **5**

	Infrarouge (KBr)		RMN (*)					
Composés	$\nu_{C=C}$	$\delta_{(C)=C-H}$	Solvant	δ_{H_A}	δ_{H_B}	$^2J_{P-H}$	$^3J_{P-H}$	$^3J_{H-H}$
5 *a*...........	1 603 (m)	980 (m)	$CDCl_3$	6,82	6,66	11,5	11,5	13,5
5 *b*...........	1 618 (m) 1 610 (m)	–	DMSO-d_6	8,26	6,17	31,5	14,5	7
5 *c*...........	–	960 (f)	$CDCl_3$	7,24	6,93	18,5	21	16,5
5 *d*...........	1 675 (f)	952 (m)	$CDCl_3$	7,45	6,55	18	18	16
5 *e*...........	–	970 (f)	DMSO-d_6	–	–	–	–	–

(*) Les déplacements chimiques sont exprimés en parties par million (référence interne TMS) et les constantes de couplage en Hertz.

Dans la réaction de formation des sels de vinylphosphoniums **5**, il ne semble pas exister de différence notable de réactivité entre les dérivés aliphatiques et aromatiques puisque les sels **5** *a* et **5** *c* d'une part ainsi que les sels **5** *b* et **5** *d* d'autre part sont obtenus dans des conditions identiques avec de très bons rendements. Ceci doit être attribué à la très grande réactivité de l'éthynylphosphonium **4** vis-à-vis des composés à hydrogène mobile.

Il existe par contre une différence de réactivité entre alcools et thiols vis-à-vis des sels de vinylphosphoniums **5**. En effet, suivant la quantité d'éthanethiol utilisée nous obtenons deux types de sels. Tandis qu'une quantité équimolaire de thiol fournit le sel **5** *c*, un excès de ce même thiol conduit au sel **7** (F 140-142°C, $C_{24}H_{28}IPS_2$, Rdt 72 %) correspondant à l'addition d'une deuxième mole sur le sel **5** *c* formé intermédiairement :

$$\underset{\mathbf{4}}{\Phi_3\overset{+}{P}-C\equiv CH\,X^-} \xrightarrow[(1/1)]{EtSH} \underset{\mathbf{5}c}{\Phi_3\overset{+}{P}-CH=CH-SEt\,X^-} \xrightarrow[exces]{EtSH} \underset{\mathbf{7}}{\Phi_3\overset{+}{P}-CH_2CH(SEt)_2\ X^-}$$

Par contre, avec le méthanol, même en excès, la réaction s'arrête à la formation du sel **5** *a*.

Ces résultats différents enregistrés avec les alcools et les thiols peuvent être attribués aussi bien à une désactivation supérieure de la double liaison dans le sel **5** *a*, par les effets électroniques du groupe méthoxyle, qu'à une réactivité supérieure du thiol par rapport à l'alcool. Notons que ces résultats sont bien en accord avec les observations faites par Reppe (8) lors de ses réactions de vinylation. En effet, l'acétylène additionne à température

ambiante deux molécules de thiol, alors qu'à 150°C il n'additionne qu'une molécule de méthanol même si celui-ci est utilisé en excès.

(*) Séance du 5 juin 1974.

(1) H. Christol, H. J. Cristau et J. P. Joubert, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1974 (mémoires sous presse)
(2) J. J. Brophy et M. J. Gallagher, *Austral. J. Chem.*, 22, 1969, p. 1385.
(3) H. G. Viehe et E. Franchimont, *Chem. Ber.*, 95, 1962, p. 319.
(4) J. I. Dickstein et S. I. Miller, *J. Org. Chem.*, 37, 1972, p. 2168.
(5) H. Hoffmann et H. Förster, *Tetrahedron Letters*, 1964, p. 983.
(6) H. Hoffmann et J. H. Diehr, *Chem. Ber.*, 98, 1965, p. 363.
(7) M. J. Gallagher et I. D. Jenkins, *Topics in Stereochemistry*, 1re édit., Interscience Publishers, John Wiley and Sons, Édit. E. L. Eliel et N. L. Allinger, 3, 1968, p. 48.
(8) W. Reppe et coll., *Ann. Chem.*, 601, 1956, p. 81.

Laboratoire de chimie organique,
E.N.S.C.M.,
École Nationale Supérieure de Chimie,
8, rue de l'École-Normale,
34075 Montpellier-Cedex.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude du complexe entre le trichloro (éthyl) étain et le (pyridyl-2) azo-4 résorcinol.* Note (*) de M. **Henri Longchamp** et M[lle] **Marguerite Devaud**, présentée par M. Henri Normant.

Dans les tampons « acétate », le complexe coloré 1/1 formé entre le (pyridyl-2) azo-4 résorcinol tridentate et le trichloro (éthyl) étain se décompose par hydrolyse lente de l'ion éthylétain. Il ne peut être utilisé pour le dosage colorimétrique de celui-ci.

A la recherche d'une méthode de dosage colorimétrique de l'ion éthylétain en milieu aqueux et connaissant les nombreux complexes colorés donnés par le (pyridyl-2)azo-4 résorcinol (PAR) [(1), (2)], nous avons pensé utiliser ce coordinat pour résoudre le problème.

Si celui-ci conduit bien, comme attendu, à une entité colorée; de nombreux inconvénients, que nous exposerons par la suite, empêchent en pratique son utilisation.

1. Spectrophotométrie en solution aqueuse. — Le complexe coloré, formé rapidement entre l'ion éthylétain et le PAR n'apparaît que dans des solutions peu acides ou légèrement basiques. Les tampons acide acétique-acétate, constituent le meilleur milieu pour réaliser cette étude. Mais les ions acétate complexent lentement l'organostannique (6), le complexe coloré se décompose en quelques heures.

Dans les tampons acétate, les dérivés de l'ion éthylétain n'absorbent pas dans le visible; le PAR présente un maximum d'absorption à 410 nm qui disparaît par addition de quantités croissantes de trichloro (éthyl) étain, alors qu'à 520 nm apparaît un nouveau pic, déjà observé avec d'autres cations métalliques [(1), (2), (3)].

A pH donné, un point de concours vers 450 nm est observé sur les spectres des solutions contenant une concentration totale en PAR constante ($|\mathrm{PAR}|$) et une concentration totale c en organostannique croissante. La linéarité interne des spectres a été vérifiée, en déterminant les valeurs des rapports β_i/α_i et $1/\alpha_i$ définis par la relation ci-dessous, par ajustement des données à une droite des moindres carrés [(4), (5)].

$$\left\{\begin{array}{l} E_1(\lambda)/E_i(\lambda) = -\beta_i/\alpha_i . E_2(\lambda)/E_i(\lambda) + 1/\alpha_i, \\ E_1(\lambda),\ E_2(\lambda) \text{ et } E_i(\lambda) \text{ représentent les deux spectres extrêmes} \\ \quad \text{et le spectre intermédiaire.} \end{array}\right.$$

Ce point est donc un point isobestique; toutes les espèces colorées participent au même équilibre. En conséquence, il s'agit du PAR et du complexe.

La méthode des variations continues appliquée à 410 et 520 nm, ainsi que la méthode des rapports molaires indiquent la formation d'un complexe 1/1 très stable.

Il faut cependant noter que ces mesures ont parfois fourni des rapports inférieurs et supérieurs à 1. Les valeurs trop faibles pourraient être dues à l'adsorption du PAR sur les parois des récipients de stockage. Les valeurs supérieures à 1 sont liées à la polycondensation accompagnant l'hydrolyse de l'ion éthylétain; en particulier, nous avons vérifié que l'ion décacondensé $[(C_2H_5Sn)_{10}(OH)_{28}]^{2+}$ n'est pas complexé par le PAR (7).

Les remarques qui précèdent montrent donc que le dosage colorimétrique de l'ion éthylétain par le PAR ne peut être envisagé. Nous avons cependant poursuivi l'étude de ce complexe.

2. POLAROGRAPHIE SUR ÉLECTRODE DE MERCURE DANS LES TAMPONS ACÉTATE. — 1° *Polarographie des réactifs.* — Le PAR est réduit en une seule vague de diffusion biélectronique, peu irréversible, de potentiel de demi-vague voisin de $-0{,}28$ V/ECS [8].

$$\text{(PAR)}\quad (C_5H_4N)N=N(C_6H_5O_2)+2H^++2e^- \rightleftharpoons (C_5H_4N)NH-NH(C_6H_5O_2)\quad (PARH_2),$$

$$i_d(\mu A) = 3{,}65.10^{-3}.|PAR|, \qquad \tau = 0{,}4\text{ s}, \qquad h = 65\text{ cm}.$$

Dans les solutions non évoluées, les dérivés de l'ion éthyl étain sont partiellement réduits suivant une vague triélectronique [9], qui est située vers $-0{,}67$ V/ECS; sa hauteur vérifie la relation

$$i_l(\mu A) = 2{,}7.10^{-3}.c.$$

Au-dessus d'une concentration voisine de 5.10^{-4}, l'ensemble de la réduction est inhibée par l'adsorption du produit réduit. La concentration c en organostannique sera donc toujours inférieure à 5.10^{-4} mol.l^{-1}.

2° *Polarographie des mélanges* $PAR+C_2H_5SnCl_3$. — En temps de chute contrôlé ($\tau = 0{,}4$ s, $h = 65$ cm, $10^{-4} < |PAR| < 3.10^{-4}$), la réduction a lieu le long de trois ou quatre vagues suivant que le rapport $c/|PAR|$ est inférieur ou supérieur à 1.

La première, de potentiel de demi-vague compris entre $-0{,}2$ et $-0{,}3$ V/ECS, peut être attribuée à la réduction du PAR libre et complexé. Le coordinat complexé diffusant plus lentement que le coordinat libre, le courant i_A diminue, puis atteint une valeur limite lorsque le rapport $c/|PAR|$ est égal ou supérieur à 1. La vérification expérimentale est bonne.

$$g = c/|PAR| < 1 \quad i_A(\mu A) = |PAR|.(3{,}65.10^{-3}(1-g)+ag)$$
$$\Rightarrow \quad a = 2{,}8.10^{-3}\ \mu A.mol^{-1}.l,$$

$$g = c/|PAR| > 1 \quad i_A(\mu A) = a.|PAR|$$
$$\Rightarrow \quad a = 2{,}85.10^{-3}\ \mu A.mol^{-1}.l.$$

Les suivantes B_1, B_2 et B_3, situées entre $-0{,}6$ et $-0{,}8$ V/ECS, correspondent à la réduction de l'organostannique.

Pour $c/|PAR| < 1$, tout l'organostannique est réduit suivant les deux vagues restantes B_1 et B_2. Le courant total i_B est peu différent de celui observé dans la soude 0,5 N pour l'anion électroactif $C_2H_5Sn(OH)_4^-$ [9].

$$i_B(\mu A) = 6.10^{-3}.c \quad \text{au lieu de } 6{,}5.10^{-3}.c \text{ dans NaOH 0,5 N.}$$

L'ion éthylétain échappe donc à l'hydrolyse. Il est, par conséquent, complexé par la molécule réduite $PARH_2$. Suivant la vague la plus anodique B_1, de caractère cinétique marqué, est alors observée la réduction cinétique de l'ion $C_2H_5Sn^{3+}$, provenant de la décomposition du complexe $C_2H_5SnCl_3-PARH_2$, réduit suivant B_2.

Pour $g = c/|PAR| > 1$, la troisième vague B_3 qui s'intercale entre B_1 et B_2 correspond à la réduction d'une partie de l'organostannique libre. Ceci est bien vérifié expérimentalement.

$$i_B(\mu A) = |PAR|.(6.10^{-3}+b(g-1)) \quad \Rightarrow \quad b = 2{,}6.10^{-3}\ \mu A.mol^{-1}.l$$

(au lieu de $2{,}7.10^{-3}$ µA.mol^{-1}.l).

En chute libre, les vagues B_1, B_2 et B_3 sont confondues.

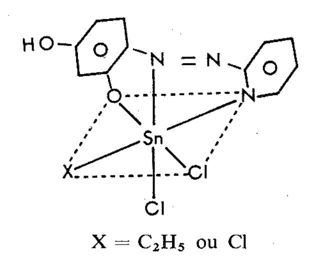
Pour $g = c/|\mathrm{PAR}| = 1$ et pour les solutions très diluées ($< 10^{-4}$), la dilution favorise la décomposition du complexe $C_2H_5SnCl_3-PARH_2$ et l'hydrolyse de l'ion $C_2H_5Sn^{3+}$, si bien que le courant i_B total devient inférieur à la valeur attendue.

Le schéma de réduction suivant peut donc être proposé.

$$\begin{array}{ccccc}
 & & \text{complexe } C_2H_5SnCl_3-PAR+2H^{+}+2e^{-} & \xrightarrow{A} & \text{complexe } C_2H_5SnCl_3-PARH_2 \\
 & & & \swarrow\!\nearrow & \Big\downarrow {\scriptstyle B_2}\ {\scriptstyle 3e^{-}} \\
C_2H_5Sn+PARH_2 & \xleftarrow[B_1]{3e^{-}} & C_2H_5Sn^{3+}+PARH_2 & & C_2H_5Sn+PARH_2 \\
 & & \Big\downarrow \text{hydrolyse} & & \\
 & & \text{réduction partielle suivant } B_3 & &
\end{array}$$

3. Structure du complexe. — L'analyse du complexe, obtenu par action du sel monosodique du PAR sur un excès de solution aqueuse de trichloro (éthyl) étain, révèle qu'il y a eu élimination d'une mole de chlorure de sodium.

L'étude comparée des spectres infrarouges du sel monosodique du PAR, de la pyridine [10] du résorcinol [11] et du complexe permet de proposer la structure suivante.



X = C_2H_5 ou Cl

La liaison étain-azote pyridinique est caractérisée par la disparition des pics à 1 580 cm^{-1}, dû à l'azote non lié et à 995 cm^{-1} relative au cycle. La liaison $Sn-O-C_6H_3OH$ se traduit par la disparition de vibrations du cycle résorcinol et par l'apparition d'une vibration $\nu_s\,(Sn-O-C)$ à 545 cm^{-1} [12]. Un des azotes de la fonction azo est vraisemblablement coordiné à l'étain, la bande à 1 560 cm^{-1} qui pourrait lui correspondre disparaissant.

Le PAR apparaît donc comme un tridentate. Nous avons d'ailleurs vérifié que la suppression d'une des fonctions complexantes : azote pyridinique dans le jaune Soudan ou groupe OH dans le (*p*-diméthylaminophénol) azo-2 pyridine empêche toute complexation. Des structures du même type ont été proposées pour d'autres complexes [13].

Remarque. — En solution aqueuse, l'étain (IV) n'est pas complexé par le PAR. Par contre, il est possible d'isoler une entité 1/1 de même structure que la précédente (X = Cl).

4. Conclusion. — L'étude spectrophotométrique et polarographique montre que l'ion éthylétain est complexé par le PAR tridentate en solution aqueuse. Le complexe, très stable vis-à-vis des deux réactifs de départ, ne l'est pas vis-à-vis des espèces hydrolysées polycondensées dérivant de l'ion éthylétain.

Nous remarquons qu'en solution aqueuse, le PAR ne complexe ni le chlorotriéthylétain ni le tétrachlorure d'étain alors que deux entités « stables » apparaissent avec le dichlorodiéthylétain et le trichloro (éthyl) étain. La coordinence 6, exceptionnelle pour l'ion

$(C_2H_5)_3Sn^+$ pourrait expliquer cette observation, alors que pour l'étain (IV), la facilité d'hydrolyse de l'ion Sn^{4+}, accompagnée de réactions de polycondensation interdirait toute complexation en solution aqueuse.

(*) Séance du 5 juin 1974.

(1) F. H. POLLARD, P. HANSON et W. J. GEARY, *Anal. Chim. Acta*, 20, 1959, p. 26.
(2) G. PILLONI et G. PLAZZOGNA, *Anal. Chim. Acta*, 35, 1966, p. 325.
(3) W. J. GEARY, G. NICKLESS et F. H. POLLARD, *Anal. Chim. Acta*, 26, 1962, p. 575.
(4) J. BRYNESTAD et G. P. SMITH, *J. Phys. Chem.*, 72, 1968, p. 296.
(5) M. D. COHEN et E. FISCHER, *J. Chem. Soc.*, 1962, p. 3044.
(6) D. JOISSON et M. DEVAUD, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 1278.
(7) M. DEVAUD, *J. Chim. Phys.*, 66, 1969, p. 302.
(8) G. W. LATIMER, *Talanta*, 15, 1968, p. 1.
(9) M. DEVAUD, P. SOUCHAY et M. PERSON, *J. Chim. Phys.*, 64, 1967, p. 646.
(10) D. B. CUNLIFFE-JONES, *Spectrochim. Acta*, 21, 1965, p. 747.
(11) A. HILDAGO et C. OTERO, *Spectrochim. Acta*, 16, 1960, p. 528.
(12) T. TANAKA, *Organometal. Chem. Rev.*, 5 A, 1970, p. 1.
(13) G. SCHETTY, *Helv. Chim. Acta*, 50, 1967, p. 1039.

I. N. S. C. I. R.,
B. P. n° 08,
76130 *Mont-Saint-Aignan.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Effets de solvatation dans la réaction de composés propargyliques avec des organométalliques.* Note (*) de MM. **Clément Troyanowsky** et **Antoine Tsamantakis**, présentée par M. Georges Champetier.

On montre que les taux de transposition propargylique dépendent de la basicité du solvant de réaction et du caractère plus ou moins solvaté du composé organométallique utilisé.

L'addition d'un organomagnésien ou d'un organolithien à un excès de dibromo-1.4 butyne-2 (DBB) ou de dichloro-1.4 butyne-2 (DCB) conduit, on le sait [(1), (2), (3)], à un mélange de produits normaux et transposés, selon

$$BrCH_2C{\equiv}CCH_2Br + RMgX \rightarrow BrCH_2C{\equiv}CCH_2R + CH_2{=}C{=}C\begin{matrix}\diagup R \\ \diagdown CH_2Br\end{matrix} + MgBrX.$$

Les taux de transposition dépendent de la nature de l'organométallique et de celle du solvatant. Les magnésiens dans l'éther donnent une transposition presque totale, sauf dans le cas de CH_3MgBr, qui fournit surtout un composé acétylénique. Les organolithiens, au contraire, forment plus de 50 % d'acétylénique mais, comme pour les magnésiens, le réactif en C_1 présente un comportement anormal : la réaction entre CH_3Li et le DBB ou DCB donne essentiellement le bromo-1 méthyl-2 butadiène-2.3, et très peu de composé acétylénique (4).

Ceci n'explique en rien pourquoi la réaction est orientée vers la rétention de structure ou la transposition, et nous avons étudié la réaction du méthoxy-1 bromo-4 butyne-2 (MBB) avec les organomagnésiens ou les organolithiens saturés, non ramifiés, de C_1 à C_6. L'emploi du MBB évite, entre autres, le risque d'une double réaction qui est un facteur de complication quand on emploie le DBB ou le DCB. Dans tous les cas il se forme un mélange de méthoxy-1 alkyl-4 butyne-2 et de méthoxy-1 alkyl-2 butadiène-2.3. Comme avec le DBB ou le DCB, les proportions de produits normaux et transposés dépendent beaucoup des réactifs.

La réaction des magnésiens sur le MBB dépend beaucoup de la température, au contraire de ce qu'on observe avec le DBB (3). Le taux de transposition est à peu près constant à 15°C (50 à 58 % pour les magnésiens de C_1 à C_6), mais fluctue considérablement entre — 35 et + 34°C (*voir* tableau), sans lien apparent entre la température et le taux de transposition.

On voit que le bromure d'éthylmagnésium est seul à donner un taux de transposition à peu près constant. La dispersion même des résultats montre qu'ils dépendent de plusieurs paramètres, et pas de la seule température.

Pour des réactions faites à concentration de magnésien constante (0,8 mol), on observe un effet marqué de la concentration du MBB : la rétention de structure varie dans le même sens que cette dernière, conduisant à une limite d'environ une mole de composé allénique pour deux d'acétylénique. On relève également une influence surprenante d'un excès de magnésien : celui-ci réagit toujours lentement et, s'il est présent en quantité stœchiométrique, laisse subsister une certaine quantité de MBB non transformé. Mais un excès de magnésien conduit principalement au produit transposé, surtout à basse température.

TABLEAU

Taux de transposition en fonction de la température

Radical magnésien	− 35°	− 25°	− 15°	0°	+ 15°	+ 25°	+ 34°
CH_3	–	56 %	63 %	57 %	50 %	45 %	42 %
C_2H_5	–	55	52	52	55	55	53
n-C_3H_7	55 %	55	35	54	54	54	45
n-C_4H_9	35 %	42	50	64	51	42	35
n-C_5H_{11}	–	60	78	66	54	52	39
n-C_6H_{13}	–	85	85	84	58	60	60

Ce phénomène ne résulte pas d'une isomérisation du produit par le magnésien ou par le bromure de magnésium solvaté présent après réaction. Les produits de réaction restent en effet inchangés après des reflux prolongés en présence de magnésien ou de bromure de magnésium. Il apparaît donc que c'est le cours de la réaction qui est modifié par les produits qu'elle forme. Ce sont en effet des éthers qui peuvent se substituer à l'oxyde d'éthyle comme solvatants des magnésiens.

La dispersion apparemment incohérente des taux de transposition montre évidemment que la différence d'énergie libre entre les deux mécanismes concurrents (qui conduisent à la rétention de structure ou à la transposition) est pratiquement nulle. Outre la température, ces mécanismes semblent dépendre aussi de la nature du substituant. Mais il est peu vraisemblable que des radicaux saturés linéaires provoquent seuls des effets aussi marqués, et il nous semble plus probable que le facteur principal est l'évolution du rôle de l'agent solvatant.

Les résultats obtenus en présence d'un excès de magnésien établissent que les dérivés méthoxylés formés sont plus basiques que l'oxyde d'éthyle, puiqu'ils se substituent à celui-ci, et que ce fait favorise la transposition. Ce qui est confirmé par les réactions faites en milieu THF. Ce solvant basique conduit à 70 % de composé allénique dans la réaction entre MBB et n-C_4H_9MgBr (35 % seulement dans l'éther). On avait observé, sinon expliqué, des résultats analogues dans les réactions entre un magnésien et le DBB ou DCB ([3]) : seul alors le THF conduit à un taux de transposition de 100 %.

Inversement, aux concentrations élevées de MBB, le phénomène le plus probable est la rencontre entre une molécule de MBB et une molécule de magnésien solvaté par de l'éther. La rencontre entre magnésien et produit de la réaction est moins probable, ce qui favorise, comme on le constate, la réaction avec rétention de structure.

Cette interprétation qualitative est confirmée par les résultats observés dans les réactions entre MBB et organolithiens. A toutes les températures et concentrations, ces derniers (C_2 à C_6) donnent un taux de transposition de 15 %. Seul fait exception le méthyllithium (65-70 % de transposition), mais nous avons déjà signalé le comportement anormal des composés en C_1. La différence entre les RLi et les RMgBr nous paraît justifiée par le caractère différent de leur solvation. Les magnésiens sont le plus souvent entourés de deux molécules d'éther, alors que deux molécules d'organolithien encadrent une molécule d'éther [([5]), ([6])]. Le solvatant du lithien est donc beaucoup moins accessible et n'est pas facilement remplacé par le produit de la réaction. En outre la plupart des lithiens existent en fait sous forme de polymères, ce qui doit également contribuer à la très faible influence de la solvation sur leur comportement.

L'exemple des magnésiens illustre le rôle majeur de la solvation dans l'orientation de la réaction. Il montre aussi qu'il est nécessaire d'être prudent dans la discussion des mécanismes. L'influence même du solvatant prouve qu'on ne peut se contenter de considérer, dans un tel cas, les rencontres entre l'halogène du MBB et le groupement MgBr ou l'atome de carbone adjacent.

Partie expérimentale. — Le MBB est préparé par action de PBr_3 sur le méthoxy-1 hydroxy-4 butyne-2. Méthoxy-1 hydroxy-4 butyne-2 - 200 g de dihydroxy-1.4 butyne-2 et 100 g de soude anhydre, en suspension dans 1 l d'éther sec, sont traités par 160 g de sulfate de méthyle. Le mélange devient peu à peu (1 h) noir, avec un intense dégagement de chaleur, qui dure environ 3 h. On laisse en contact 15 à 20 h et on distille. Bon rendement en méthoxy-1 hydroxy-4 butyne-2, $É_{16}$ 90-92°C.

(*) Séance du 5 juin 1974.

(1) E. Michel et C. Troyanowsky, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3048.
(2) E. Michel, *Thèse*, Paris, mars 1970.
(3) J. Iossiphidès, E. Michel et C. Troyanowsky, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1566.
(4) J. Iossiphidès, *Thèse*, Paris-Orsay, juillet 1971.
(5) T. L. Brown, D. W. Dickerhoof et D. A. Bafus, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 1371.
(6) Z. K. Cheema, G. W. Gibson et J. F. Eastham, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 3518.

École supérieure de Physique et Chimie,
Laboratoire de Chimie physique,
10, *rue Vauquelin,*
75005 *Paris.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Recherche sur les aminodiazines : réaction du bromure de diméthylamino-*1 *phénacyl-*3 *phtalazinium avec l'anhydride maléique en milieu alcalin.* Note (*) de MM. **André Guingant** et **Jean Renault**, présentée par M. Henri Normant.

L'ylure d'azométhine obtenu en traitant le bromure de diméthylamino-1 phénacyl-3 phtalazinium par une base est piégé par l'anhydride maléique. La stéréospécificité de cette réaction est étudiée. Les facteurs stériques semblent commander l'approche des réactifs.

Nous avons précédemment montré que le bromure de diméthylamino-1 phénacyl-3 phtalazinium engendre en milieu alcalin, par perte d'une molécule d'acide bromhydrique, l'ylure d'azométhine (I *a*). Celui-ci subit un processus de doublement par une réaction de cycloaddition dipolaire [3 + 3] et conduit à un dimère tête à queue (II) ([1]). Nous décrivons dans cette Note la réaction de cycloaddition dipolaire [3 + 2] de l'ylure (I *a*) avec l'anhydride maléique.

L'ylure (I *a*) formé *in situ* par action de la triéthylamine sur le bromure de diméthylamino-1 phénacyl-3 phtalazinium en solution dans le chloroforme réagit avec l'anhydride maléique en donnant l'anhydride de la dicarboxy-1.2 benzoyl-3 diméthylamino-5 pyrrolidino [2.1-*a*] phtalazine (III *a*). Celui-ci est obtenu aussi par réaction de l'anhydride maléique sur le dimère (II) qui, en solution, est ainsi en équilibre avec l'ylure (I *a*).

La stéréochimie de (III *a*) est établie à partir de son spectre de RMN sur lequel il est aisé de distinguer les signaux des protons H_x et H_t qui apparaissent sous forme de doublets à 4,28 et $5{,}85.10^{-6}$ respectivement des signaux des protons H_y et H_z qui apparaissent sous forme de quadruplets à 3,52 et $4{,}20.10^{-6}$ respectivement. L'absence du signal à $5{,}85.10^{-6}$ dans le spectre de l'anhydride de la dicarboxy-1.2 méthyl-3 benzoyl-3 diméthylamino-5 pyrrolidino [2.1-*a*] phtalazine (III *b*) démontre que ce signal correspond bien au proton H_t dans le spectre du produit de cycloaddition (III *a*). Dans un cycle pyrrolidine rigide, les constantes de couplage entre hydrogènes vicinaux permettent de déduire les configurations relatives de ces protons ([2]). L'analyse des spectres de RMN d'anhydrides d'acides pyrrolidinedicarboxyliques-3.4 a montré que $J_{cis} \simeq 8$ à 10 Hz et $J_{trans} \simeq 0$ à 3 Hz ([3]). Dans (III *a*) les constantes de couplage entre les protons du cycle pyrrolidine ont les valeurs suivantes : $J_{H_xH_y} \simeq 8$ Hz, $J_{H_yH_z} \simeq 8$ Hz, $J_{H_zH_t} \simeq 1$ Hz. Elles indiquent que les protons H_x, H_y et H_z sont d'un même côté du cycle et H_t du côté opposé. Cette disposition relative des protons ne se rencontre que dans un seul des quatre diastéréo-isomères possibles pour (III *a*). Dans celui-ci les cycles diméthylamino-1 dihydro-3.4 phtalazine et anhydride succinique sont d'un même côté du cycle pyrrolidine (*fig.* 1).

Il est bien connu que les cycloadditions dipolaires 1-3 sont des *cis* additions. La littérature ne signale pas d'exemple où cette propriété soit mise en défaut. La constante de couplage $J_{H_yH_z} \simeq 8$ Hz montre que la configuration du dipolarophile a été effectivement conservée au cours de la réaction.

Le fait remarquable ici est la formation d'un produit unique alors que l'addition concertée de l'ylure d'azométhine (I *a*) avec l'anhydride maléique peut conduire théoriquement à quatre produits de cycloaddition diastéréoisomères. Il existe un équilibre entre les deux formes R_1 et R_2 de l'ylure (I *a*) (*fig.* 2). La nature du rotamère qui réagit dépend des vitesses d'isomérisation et d'addition avec l'anhydride maléique. Toutefois la réactivité des deux formes

Fig 1

Fig 2

Fig 3

R_1 et R_2 n'est pas incompatible avec la formation d'un produit unique si le contrôle thermodynamique s'établit. Le produit isolé (III *a*) est le plus stable des produits attendus parce que le cycle anhydride succinique et le groupement benzoyle sont en opposition.

L'obtention d'un produit unique indique que dans l'état de transition le dipolarophile a une orientation privilégiée.

L'ylure d'azométhine (I *a*) qui possède quatre électrons répartis sur trois orbitales *p* est analogue à l'anion allyle et l'anhydride maléique qui possède six électrons répartis sur six orbitales *p* est analogue à l'hexatriène. La figure 3 montre les deux orientations du dipolarophile dans l'état de transition et les interactions entre orbitales. Dans l'état de transition *cis* il existe, en plus des interactions de liaisons, une interaction secondaire favorable. Cependant le recouvrement des orbitales en cause est faible à cause de leur éloignement et ne peut raisonnablement expliquer le privilège de l'état de transition *cis* sur l'état de transition *trans*. D'autre part les longueurs de liaisons font qu'il ne peut y avoir d'interactions entre le phényle du groupement benzoyle et un carbonyle du cycle anhydride succinique, interactions que l'on sait être un facteur déterminant dans l'approche du dipôle par le dipolarophile [4].

Au contraire des facteurs d'orbitales, les facteurs stériques peuvent expliquer l'orientation privilégiée du dipolarophile lors de son approche du rotamère R_1 de l'ylure (I *a*). L'état de transition *cis* est en effet le moins contraint. Dans l'état de transition *trans* se développe une interaction non négligeable entre le dipolarophile et le groupement benzoyle qui gêne l'approche des deux molécules.

(*) Séance du 27 mai 1974.

(1) A. GUINGANT et J. RENAULT, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 121.

(2) (*a*) R. HUISGEN, W. SCHEER, G. SZEINIES et H. HUBER, *Tetrahedron Letters*, 1966, p. 397; (*b*) F. TEXIER et R. CARRIE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 2373.

(3) (*a*) H. W. HEINE, R. PEAVY et A. DURBETAKI, *J. Org. Chem.*, 31, 1966, p. 3924; (*b*) P. B. WOLLERER et N. H. CROMWELL, *J. Org. Chem.*, 35, 1970, p. 888; (*c*) J. W. LOWN et K. MATSUMOTO, *Can. J. Chem.*, 48, 1970, p. 2215.

(4) F. TEXIER et R. CARRIE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1974, p. 310.

Département de Chimie organique,
Faculté des Sciences pharmaceutiques et biologiques,
4, *avenue de l'Observatoire,*
75270 *Paris-Cedex* 06.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

MÉTALLOGRAPHIE. — *Action de l'hydrogène sur l'austénite métastable d'un alliage fer-nickel-carbone.* Note (*) de M. **Aziz Abdelhadi**, Mme **Ludmilla Hyspecka**, MM. **Jacques Galland**, **Pierre Azou** et **Paul Bastien**, Membre de l'Académie.

Un alliage fer-nickel-carbone à structure initialement austénitique métastable, chargé ou non en hydrogène cathodique, a été soit trempé soit rompu par traction en vue d'étudier, dans ces conditions, la formation de martensite de trempe ou d'écrouissage.

Quelle que soit la technique utilisée nous avons constaté une diminution du taux de martensite formée à partir d'une austénite chargée en hydrogène. De plus un abaissement de l'ordre de 10°C du point M_s a été noté : nous attribuons ce phénomène de stabilisation à la présence de l'hydrogène interstitiel qui joue un rôle semblable à celui du carbone réticulaire, mais moins important.

1. INTRODUCTION. — L'hydrogène, introduit à l'ambiante, a une action actuellement très controversée sur l'austénite. L'une des actions les plus nettes est de limiter et retarder la transformation martensitique. Ainsi, si la température de début de transformation martensitique est suffisamment basse, il ne peut diffuser de façon notable. L'hydrogène joue alors un rôle similaire à celui du carbone pour des températures élevée (pouvant atteindre 200°C).

La notion de stabilisation de l'austénite est prise dans son sens thermodynamique c'est-à-dire élargissement du domaine de température dans lequel une phase donnée se trouve à l'état d'équilibre.

En effet, dans des travaux antérieurs ([1]), nous avons constaté une appréciable quantité d'austénite non transformée par trempe à — 196°C. L'étude a porté sur une gamme d'aciers Fe-Ni-C (20 à 27 % Ni et 0,56 à 0,17 % C) chargés en hydrogène à l'état austénitique puis refroidis à l'azote liquide pour bloquer, par trempe, l'hydrogène.

Cottrell ([2]) a observé que la sursaturation en hydrogène d'un acier (0,19 C; 1,3 Mn; 0,25 % Mo) conduit à une baisse sensible de la température de trempe nécessaire à la formation d'un taux donné de martensite. Kumar ([3]), Gladman ([4]) et Gulyaev ([5]) ont confirmé ces constatations sur un grand nombre d'alliages austénitiques (Fe-Ni-Cr-C; Fe-Ni-Cr-Mo; Fe-Cr; etc.) chargés en hydrogène (5 cm^3/100 g). Kumar ([3]) par exemple a noté un abaissement très sensible (50°C) du point M_s.

Le but de ce travail se propose essentiellement de préciser l'effet stabilisant de l'hydrogène, issu d'un chargement cathodique de 21 h (réf. H_{21}) dans une solution normale d'acide chlorhydrique additionnée d'hydrazine, sur la phase austénitique instable d'un alliage Fe-Ni-C.

2. TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES. — Cet acier (0,4 C; 0,44 Mn; 0,49 Si; 0,015 P, 0,015 S; 22,68 %Ni) a subi un traitement thermique préalable consistant en une double austénitisation de 2 h à 1 050°C avec deux refroidissements, intermédiaire et final à l'eau, ce qui permet à l'acier de conserver, à la température ambiante, la structure purement austénitique γ de cube à faces centrées et amagnétique. L'avantage du double recuit à 1 050°C est de réaliser une structure finale homogène.

Le choix du rapport d'éléments d'addition permet d'obtenir une austénite instable, siège de transformation martensitique soit par simple maintien à basse température (inférieure à M_s) soit par déformation plastique à température inférieure à M_D. La phase α

formée est de structure de cube à corps centré, ferromagnétique et légèrement tétragonalisé par le carbone.

Le point M_s de cet alliage, déterminé par méthode micrographique à $\pm$ 2°C, est situé très en dessous de la température ambiante, soit — 30°C, le métal étant très sensible à l'écrouissage. Les éventuelles hétérogénéités de surface de toute nature sont éliminées par polissage électrolytique. Le point M_f (température de la fin de transformation martensitique) se situe au voisinage de — 196°C, température pour laquelle la concentration en austénite résiduelle ne dépasse guère 8 %.



Fig. 1. — Martensite Fe-Ni-C rompue à +20°C.
Phénomène de maclage au voisinage de la zone de rupture.
(G × 1 000)

La déformation plastique d'éprouvettes à corps lisse et cylindrique, réalisée par traction à vitesse constante ($16{,}6.10^{-4}$/s) jusqu'à rupture, a été retenue comme paramètre principal de l'étude. La rupture est réalisée sur le métal :

(*a*) à l'état austénitique initial dépourvu d'hydrogène;

(*b*) à l'état austénitique, préalablement chargé en hydrogène pendant 21 h (réf. H_{21});

(*c*) à l'état martensitique aciculaire provenant d'une austénite préalablement chargée en hydrogène cathodique, la trempe à — 196°C étant effectuée immédiatement après chargement électrolytique et la traction réalisée soit à l'ambiante soit à la température de l'air liquide. Cette technique a l'avantage d'assurer une même structure de référence dans laquelle l'hydrogène peut ou ne peut pas diffuser.

L'intérêt de ces différentes séquences réside dans la comparaison de la martensite d'écrouissage, provenant de la déformation de l'austénite dépourvue ou non d'hydrogène avec celle de la martensite aciculaire de trempe formée à partir d'une phase austénitique préalablement chargée en hydrogène cathodique.

La teneur initiale en hydrogène est de 0,5 cm^3/100 g.

3. Résultats expérimentaux et discussion. — Les résultats des différentes séquences d'essai sont rassemblés dans le tableau. L'essai de traction, sur la martensite dépourvue

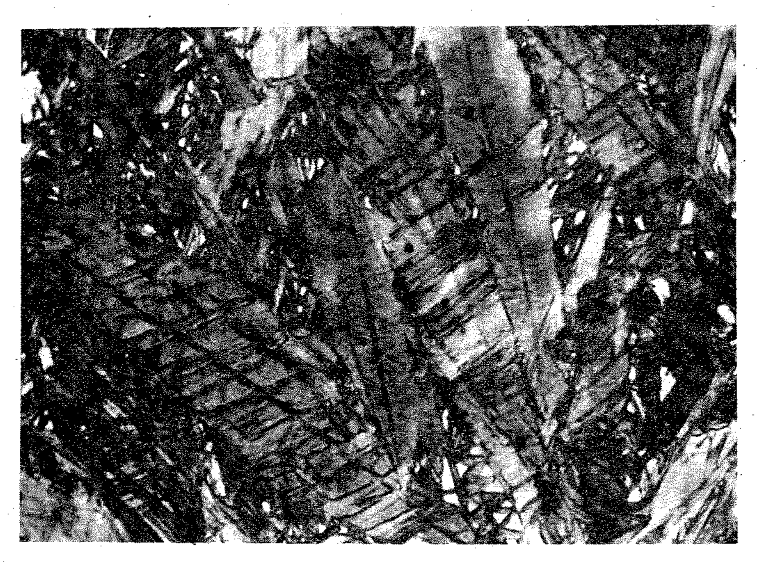


Fig. 2. — Maclage de la martensite Fe-Ni-C rompue à −196°C.
(G×1 000)

d'hydrogène jusqu'à rupture totale à l'ambiante, est rapportée dans l'étude à titre indicatif, servant de témoin pour le comportement mécanique de la martensite obtenue d'une austénite préalablement chargée en hydrogène.

TABLEAU

Séquences d'essai	Limite d'élasticité σ_E (hb)	Résistance à la rupture σ_R (hb)	Allongement Δl_f (mm)	Striction Σ %
γ+Traction 20°	18	80	28	70
$\gamma+H_{21}$+Traction 20°	21	63	15	48
$\gamma+H_{21}$+Trempe−196°/30 mn+Traction 20°	112	148	0,12	10
$\gamma+H_{21}$+Trempe−196°/30 mn+Traction−196°	103	205	5	30
γ+Trempe−196°/30 mn+Traction 20°	128	171	2,4	20

Hormis le cas de traction à — 196°C, pour laquelle la diffusion de l'hydrogène est quasiment impossible dans le métal, le tableau rend parfaitement compte d'une action de cet élément semblable à celle qu'aurait le carbone sur le processus de consolidation. Elle se traduit par une élévation de la limite d'élasticité, liée à un processus de durcissement mais accompagnée d'une fragilisation du métal. Ainsi si la limite d'élasticité passe de 18 hb pour l'austénite sans hydrogène à 21 hb pour l'austénite chargée, la résistance mécanique décroît de 80 hb dans le premier cas à 63 hb dans le second, l'allongement diminuant de moitié et la striction d'un tiers. Les deux martensites aciculaires de trempe provenant d'une austénite ayant été ou non le siège d'un chargement cathodique, ne se comportent pas à la traction de la même façon. La martensite aciculaire issue d'une austénite non chargée semble manifester une ductilité plus importante que celle obtenue à partir d'une austénite préalablement chargée, bien que la teneur en austénite résiduelle, décelée par micrographie, soit plus faible dans le premier cas que dans le second. Ceci laisse confirmer l'hypothèse rendant responsable l'hydrogène d'un phénomène de dur-

cissement. Cet élément, dans l'austénite, semble donc diminuer considérablement le domaine plastique de celle-ci.

Nous avons aussi pu constater, par analyse micrographique, qu'un même écrouissage des deux austénites chargée ou non en hydrogène ne conduit pas à la formation de la même quantité de martensite. Une nette diminution a été notée dans le premier cas. Ainsi l'écrouissage jusqu'à rupture de l'austénite chargée en hydrogène donne 60 % de martensite au lieu de 78 %, réalisé quand l'austénite était dépourvue d'hydrogène. Cette constation conduit à penser que l'hydrogène en solution solide dans l'austénite limite et retarde la transformation martensitique.

Pour mieux préciser l'effet stabilisant de l'hydrogène sur l'austénite nous avons procédé à l'étude d'une structure mixte obtenue par trempe à — 50°C à partir, d'une part, d'une austénite chargée en hydrogène et d'autre part, d'une austénite non chargée. L'examen micrographique montre la présence de 26 % de martensite aciculaire dans le premier cas d'alliage contre 32,5 % dans le second. Parallèlement nous avons aussi observé un abaissement du point M_s (de — 30 à — 40°C) dû à l'introduction de l'hydrogène dans l'austénite préalablement à la transformation martensitique.

Par ailleurs nous avons procédé à l'écrouissage à l'ambiante jusqu'à rupture de certaines éprouvettes à structure mixte dans les deux cas d'austénite initiale (chargée ou non en hydrogène). Nous avons décelé une présence de 16 % de martensite d'écrouissage dans le cas d'austénite initiale chargée en hydrogène contre 22,5 % dans l'autre cas.

En plus, dans le cas d'austénite initiale non hydrogénée, l'essai de traction à — 196°C entraîne la formation de peu de macles mécaniques localisées particulièrement au voisinage immédiat de la rupture (*fig.* 1) sans changer en rien le taux d'austénite résiduelle (8 %) obtenue après trempe à — 196°C. Aucune présence d'austénite résiduelle n'a été observée dans le cas des éprouvettes rompues, dans ces conditions, à l'état martensitique provenant d'une austénite chargée en hydrogène. Cependant un maclage important affecte la structure des plaquettes martensitiques (*fig.* 2).

Ceci laisse supposer une influence capitale de l'hydrogène sur le phénomène de maclage à — 196°C aidant à la transformation totale de l'austénite résiduelle en martensite.

En conclusion, nos résultats montrent bien que l'hydrogène à l'ambiante induit une stabilisation de l'austénite et un léger phénomène de durcissement accompagné d'une fragilisation du métal. Ceci confirme bien son action similaire, mais à un degré moindre, à celle du carbone. Nous proposons l'intervention de l'hydrogène sur le processus de maclage pour expliquer la transformation totale de l'austénite résiduelle en martensite par déformation jusqu'à rupture à — 196°C.

(*) Séance du 24 juin 1974.

(1) KUMAR et QUARELL, *J. I. S. I.*, 187, 1957, p. 195.
(2) GLADMAN et coll., *J. I. S. I.*, 200, 1967, p. 527.
(3) COTTRELL, *J. I. S. I.*, 176, 1954, p. 278.
(4) GULYAEV et ZELENOVA, *V. D. Physic Metal and Metallurgy*, 6, n° 5, 1958, p. 175.
(5) A. ABDELHADI, L. HYSPECKA, J. GALLAND, P. AZOU et P. BASTIEN, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 149.

École Centrale des Arts et Manufactures,
Centre de Recherche,
Grande Voie des Vignes,
92290 *Chatenay-Malabry.*
et
Institut de Recherches VZKG,
Ostrava, Tchécoslovaquie.

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Synthèse et caractérisation d'enchaînements macromoléculaires de motifs aminostyrylbenzothiazolium.* Note (*) de MM. **Abdelhakim Bouanane** et **Pierre Lochon**, présentée par M. Georges Champetier.

On décrit la synthèse d'un sel de bis-(méthyl-2 benzothiazolium) et de deux aminodibenzaldéhydes. La polycondensation de ces réactifs conduit à des enchaînements macromoléculaires de motifs styryliques. Les polymères obtenus, solubles et filmogènes, sont fortement colorés. Ils sont caractérisés par leur spectre d'absorption qui présente de grandes analogies avec celui du cation aminostyrylbenzothiazolium correspondant.

Parmi les nombreux polymères conjugués décrits jusqu'à présent [1], il ne se trouve aucune espèce dont l'enchaînement principal soit constitué par la répétition d'un motif styrylammonium ou polyméthinecyanine. Pourtant, dans la mesure où il serait possible d'assembler linéairement de telles séquences et d'assurer une conjugaison au moins partielle des segments adjacents, on pourrait attendre que les polymères ainsi formés présentent des caractéristiques optiques ou électriques originales. C'est pourquoi nous avons, dans une première étape, entrepris de synthétiser des polymères de ce type en polycondensant des réactifs difonctionnels convenables, choisis plus pour leur solubilité élevée que pour leur très haut degré de conjugaison. En effet, notre intention était de montrer qu'il est possible d'obtenir, en opérant par la méthode que nous avions retenue, des produits de haute masse moléculaire qui demeurent suffisamment solubles pour que l'on puisse préparer des collodions filmogènes et former ultérieurement, par évaporation, de fines pellicules plastiques mécaniquement tenaces. Ce résultat a été atteint, par exemple, en polycondensant des aminodibenzaldéhydes A avec le réactif dibenzothiazolique B :

A

A_1 J = –N (Me)–

A_2 J = –N (Ph)–

B

On obtient ainsi le polymère de formule générale P :

P

P_1 J = –N (Me)–

P_2 J = –N (Ph)–

1. SYNTHÈSE DES COMPOSÉS A ET B. — 1.1. *Dialdéhydes.* — Les dialdéhydes A ont été préparés en utilisant le réactif de Vilsmeier [2]. Après avoir formé, à basse température, le composé d'addition équimoléculaire de diméthylformamide et d'oxychlorure de phosphore $POCl_3$, on fait réagir ce complexe pendant 8h, à 80°C, avec la N-méthyldiphénylamine ou la triphénylamine. Les dérivés A_1 et A_2 recherchés sont isolés et purifiés par recristallisation dans l'éthanol.

A_1 (J = −N (Me)−), Rdt 70 %, F 91°C.

Analyse $C_{15}H_{13}NO_2$: Calculé %, C 75,31; N 5,86; Trouvé %, C 74,55; N 5,84.

A_2 (J = −N (Ph)−), Rdt 75 %, F 140°C.

Analyse $C_{20}H_{15}NO_2$: Calculé %, C 79,73; N 4,65; Trouvé %, C 80,05; N 4,60.

Dans les deux cas, les spectres d'absorption infrarouge obtenus avec des échantillons solides présentent les bandes caractéristiques des vibrations de valence $\nu_{C=O}$ (1 700 cm^{-1}) et ν_{C-H} (2 730 et 2 810 cm^{-1}).

1.2. *Réactif dibenzothiazolique* B. — Le composé B est l'aboutissement d'une suite de réactions effectuées à partir de l'isopropylidène-4.4′ dianiline b_0.

— L'isopropylidène-6.6′ bis-(amino-2 benzothiazole), de formule b_1, est préparé par thiocyanation de la diamine aromatique b_0 en opérant dans des conditions [3] où l'intermédiaire dirhodanisé s'isomérise spontanément.

Rdt 80 %, F 243°C (chlorobenzène).

— L'hydrolyse qui conduit de b_1 à b_2 est effectuée à 100°C, au contact d'une solution concentrée de soude.

Rdt 90 %.

— L'*o*-aminothiophénate b_2 est ensuite cyclisé en bis-(méthyl-2 benzothiazole) b_3 par action d'un mélange d'acide et d'anhydride acétique porté à l'ébullition. Après neutralisation, on isole, avec un rendement de 70 %, l'isopropylidène-6.6′ bis-(méthyl-2 benzothiazole) b_3. F 144°C (pyridine).

Analyse $C_{19}H_{18}N_2S_2$: Calculé %, S 18,93; N 8,28; Trouvé %, S 18,82; N 8,49.

Spectre R.M.N.

δ_{CH_3} (isopropylidène)	1,79 p.p.m.
δ_{CH_3} (position ②)	2,825 p.p.m.

δ_H (p.p.m.)

⑤ : 7,28 ⑦ : 7,73 ④ : 7,83

— La quaternarisation est effectuée en présence d'un excès de tosylate d'éthyle. En opérant sans solvant, la réaction dure 2 h à 130°C. Le composé B est finalement purifié par cristallisation dans l'isopropanol.

Rdt 80 %, F 215°C (déc.).

Analyse $C_{37}H_{42}N_2S_4O_6$: Calculé %, S 17,34; N 3,79; Trouvé %, S 17,39; N 3,85.

2. Polycondensation [4]. — Après avoir vérifié que les composés A et B réagissent bilatéralement et totalement avec l'espèce chimique monofonctionnelle dont la molécule porte le site complémentaire, nous sommes parvenus à former effectivement un enchaînement macromoléculaire linéaire en utilisant une réaction type Knoevenagel. Au cours de cette transformation, un groupe aldéhydique aromatique se condense sur un substituant méthyle situé en α de l'atome d'azote dans une base hétérocyclique préalablement quaternarisée.

La principale difficulté que l'on rencontre pour effectuer la polycondensation est dans le choix du milieu réactionnel qui doit être inerte vis-à-vis des produits de départ et vis-à-vis du polymère obtenu. On observe en effet que les solvants basiques comme le diméthylformamide ou la N-méthylpyrrolidone réagissent sur B en formant des thiocarbocyanines mésosubstituées et qu'ils attaquent aussi les segments styryliques du polymère. De même l'anhydride acétique est inutilisable parce qu'il donne lieu à une réaction de Perkin.

Les conditions qui nous ont paru les plus satisfaisantes consistent à opérer dans le tétrachloro-1.1.2.2 éthane. A 130°C, la polycondensation est complète après 12 h de contact. Le polymère précipite au fur et à mesure de sa formation, mais la réaction se poursuit dans la phase solide gonflée qui se sépare ainsi spontanément. Au début, le degré d'avancement peut être aisément mesuré en dosant, par spectrométrie à 340 nm, les fonctions aldéhyde aromatiques terminales. A la fin de la réaction, on obtient un polymère qui peut être dissous dans divers solvants comme le diméthylformamide, le diméthylsulfoxyde ou le trifluoroéthanol. Sa solubilité, de l'ordre de quelques grammes pour 100 ml de solution, est suffisante pour que le collodion ainsi préparé abandonne, après évaporation, un film plastique transparent et intensément coloré.

3. Caractéristiques spectroscopiques des polymères. — Les caractéristiques spectrales des polymères ont été étudiées en opérant avec des échantillons préalablement fractionnés et débarrassés des espèces oligomères. Les produits ont été d'abord examinés à l'état dissous dans le diméthylformamide ou dans le méthanol. Les spectres ainsi obtenus sont très voisins de ceux qui caractérisent les dérivés modèles M_1 et M_2 qui résultent respectivement de la condensation bilatérale des dialdéhydes A_1 et A_2 sur le tosylate de méthyl-2 éthyl-3 benzothiazolium.

M

M_1 J = –N(Me)–

M_2 J = –N(Phe)–

, 2 CH_3–C$_6$H$_4$–SO_3^-

Dans la partie visible du spectre, on observe, avec les polymères P comme avec les substances modèles M, une bande d'absorption relativement large dont la position est peu influencée par la nature du solvant.

P_1 λ_{max} (MeOH) = 528 nm.

P_2 λ_{max} (MeOH) = 534 nm.

Le profil spectral n'est pratiquement pas modifié quand on opère avec un film mince de polymère déposé sur un support transparent.

(*) Séance du 29 avril 1974.

[1] G. Champetier, R. Buvet, J. Néel et P. Sigwalt, *Traité de Chimie macromoléculaire*, I, Hermann, Paris, 1970, p. 570-694.

[2] M. R. de Maheas, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 1989.

[3] A. Bouanane, P. Lochon et J. Néel, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1974, n° 3, p. 641-648, n° 4, p. 649-651.

[4] En collaboration avec J. Néel.

Laboratoire de Chimie-Physique macromoléculaire,
C. N. R. S., E. R. A. n° 23,
E. N. S. I. C.,
1, *rue Grandville*,
54000 *Nancy*.

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude d'une famille de complexes du type* M^{II} bpy $(H_2O)_2AB_4$ *avec* $M^{II} = Ni^{II}$ *ou* Cu^{II}, $AB_4^{2-} = SO_4^{2-}$ *ou* BeF_4^{2-}. Note (*) de MM. **Nguyen Dinh Phung** et **Jean-Claude Tedenac**, présentée par M. Georges Champetier.

Les études thermogravimétriques et cristallographiques ont conduit à mettre en évidence une analogie de comportement lors de la dégradation thermique et une isotypie pour les trois complexes étudiés : Cubpy $(H_2O)_2SO_4$, Cubpy $(H_2O)_2BeF_4$, Nibpy $(H_2O)_2SO_4$.

Les complexes du type M^{II}bpy $(H_2O)_2SO_4$ (avec bpy = $C_{10}H_8N_2$ = 22′ bipyridine) sont connus depuis les travaux de Von Jaeger et Van Dick (1). Plus récemment, le complexe Cubpy $(H_2O)_2SO_4$ a été étudié par Mac Whinnie (2), I. M. Procter et Hathaway (3), von Thomas et Rehorek (4). Ces auteurs ont précisé à l'aide de mesures spectroscopiques l'environnement de l'ion métallique. Suivant les auteurs, l'ion SO_4^{2-} peut être soit « semi-coordiné », soit bidentate.

Notre but a été, dans un premier temps, de prouver que ces composés forment une famille homologue, et dans un deuxième temps, de préciser sans ambiguïté le motif de coordination existant.

Les cristaux de Nibpy $(H_2O)_2SO_4$ sont obtenus par évaporation lente à 80°C d'une solution alcoolique ainsi préparée : un mélange équimolaire de sulfate de nickel et de 22′ bipyridine est dissous en premier lieu dans une solution hydroalcoolique, de façon à avoir une solution saturée. Cette solution est ensuite diluée à 1/100 par de l'alcool éthylique. Les monocristaux obtenus sont des aiguilles de couleur vert pâle.

Cubpy $(H_2O)_2SO_4$ et Cubpy $(H_2O)_2BeF_4$ sont préparés à partir d'une solution alcoolique contenant 1 mmole de 22′ bipyridine à laquelle est ajoutée une solution aqueuse équimolaire en sulfate de cuivre. Le peu de solubilité du composé formé exige un très grand excès d'eau. La solution bleu clair ainsi obtenue est concentrée à 30°C jusqu'à ce qu'apparaissent de fins monocristaux bleus en forme d'aiguilles.

Les dosages effectués sur les éléments C, H et N confirment les formules proposées.

La décomposition thermique de Cubpy $(H_2O)_2SO_4$ se présente en trois étapes :

– Le composé est stable jusqu'à 110°C, température à laquelle il se déshydrate pour donner le sel anhydre CubpySO_4.

– CubpySO_4 possède un domaine de stabilité s'étendant de 120 à 200°C.

– Entre 200 et 250° C, la perte de poids caractérise le départ du quart de la molécule de 22′ bipyridine. Le composé obtenu est $(CuSO_4)_4$ $(bpy)_3$ stable entre 250 et 285°C.

– A partir de 285°C, une perte de poids brutale conduit au résidu final $CuSO_4$ (obtenu à 320°C).

Cubpy $(H_2O)_2BeF_4$ est stable jusqu'à 135°C. Il se déshydrate à cette température pour donner le complexe anhydre CubpyBeF_4 stable entre 170 et 225°C.

A 225°C, commence le départ de la molécule de 22′ bipyridine suivi tout aussitôt par la décomposition de l'ion fluorobéryllate. Le résidu final obtenu vers 400°C est un mélange $CuO + BeF_2$.

La décomposition thermique de Nibpy $(H_2O)_2SO_4$ commence à 125°C pour conduire à 145°C à NibpySO_4. Ce composé est stable jusqu'à 372°C, température à laquelle il

se déshydrate pour donner un pseudopalier correspondant à la formation, d'après le bilan pondéral, de $(NiSO_4)_4(bpy)_3$; le terme de la dégradation est NiO à 485°C.

Cette étude thermodynamique met en évidence une ressemblance dans le comportement thermique des trois complexes :

— Tous trois se déshydratent à des températures voisines pour donner des complexes de formule $M^{II}bpyAB_4$.

— Les deux complexes sulfates passent par une phase à formule $(M^{II}SO_4)_4$ $(bpy)_3$.

L'étude cristallographique a été faite, pour les trois complexes Cubpy $(H_2O)_2SO_4$, Nibpy $(H_2O)_2SO_4$, Cubpy $(H_2O)_2BeF_4$ sur monocristal en chambre de Weissenberg. L'affinement des paramètres a été conduit à l'aide de données de diagrammes Debye-Scherrer enregistrés sur goniomètre à compteur. Ces trois complexes cristallisent dans le même groupe spatial C 2/*c* (C *c*). Le nombre de motifs par maille est 4.

Les valeurs des paramètres affinés sont indiquées dans le tableau.

TABLEAU

	$M^{II} = Ni^{II}AB_4^{2-} = SO_4^{2-}$	$M^{II} = Cu^{II}AB_4^{2-} = SO_4^{2-}$	$M^{II} = Cu^{II}AB_4^{2-} = BeF_4^{2-}$
a (Å).........	15,449 ± 0,006	15,136 ± 0,004	15,165 ± 0,007
b (Å).........	12,688 ± 0,008	12,464 ± 0,005	12,361 ± 0,005
c (Å).........	6,561 ± 0,003	6,999 ± 0,002	6,960 ± 0,003
β (°)..........	101,84 ± 0,04	105,97 ± 0,02	106,01 ± 0,04
V (Å³)........	1 258 ± 8	1 269 ± 7	1 254 ± 3
dx (g/cm³)....	1,832 ± 0,003	2,124 ± 0,003	2,090 ± 0,003
d_{obs} (g/cm³) ...	1,837 ± 0,006	2,098 ± 0,009	1,964 ± 0,008

Ces résultats montrent que les complexes de cuivre subissent une élongation selon l'axe *c*. L'effet Jahn Teller doit être responsable de ce phénomène. Cette étude met en évidence l'isotypie des trois complexes. Donc, l'arrangement des atomes, et en particulier ceux du motif de coordination, doit être identique dans les trois cas.

Les études spectroscopiques antérieures [(2), (3), (4)] sur les sulfates de bisaquomono (22' bipyridyl) ne permettent pas de tirer de conclusions formelles sur la coordination dans ce complexe et en particulier, sur le rôle de l'ion tétraédrique divalent dans la coordination. L'étude structurale que nous avons entreprise doit apporter des résultats moins aléatoires.

(*) Séance du 5 juin 1974.

(1) F. M. von Jeager et J. A. Van Dick, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 227, 1936, p. 273.
(2) W. R. Mac Whinnie, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 26, 1964, p. 21.
(3) I. M. Procter, B. J. Hathaway et P. G. Hodgson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 34, 1972, p. 3639.
(4) P. H. von Thomas, D. Rehorek, H. S. Spindler, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 397, 1973, p. 138.

Laboratoire de Chimie minérale C
E. R. A. 314,
Chimie des Matériaux,
Université des Sciences
et Techniques du Languedoc,
place Eugène-Bataillon,
34060 *Montpellier-Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude cristallographique d'hexafluorostannates cubiques et hexagonaux* $M^I_2SnF_6$. Note (*) de MM. **Abbas Lari-Lavassani, Gérard Jourdan, Christian Avinens** et **Louis Cot**, présentée par M. Georges Champetier.

Les préparations et les caractéristiques cristallographiques des hexafluorostannates $M^I_2SnF_6$ où M^I = K, Rb, Cs, NH_4 et Tl sont présentées; il s'agit de deux séries l'une cubique (F m 3 m) antifluorine, l'autre hexagonale (P $\bar{3}$ m 1) anti-CdI_2. Les résultats obtenus sont comparés aux données de la bibliographie sur les hexafluorures de type $M^I_2M^{IV}F_6$.

De nombreux hexafluorures, de type $M^I_2M^{IV}F_6$, ont été préparés à ce jour et leurs caractéristiques structurales précisées. Une mise au point sur ce sujet a été présentée récemment par Babel ([1]). On constate malgré tout que parmi ces hexafluorures, les hexafluorostannates $M^I_2SnF_6$ sont encore mal connus.

En 1966, Hebecker et coll. ([2]) ont établi la structure de Na_2SnF_6. Ce composé cristallise dans le groupe d'espace P $2_1/c$ du système monoclinique, avec les paramètres suivants : a = 11,31 Å, b = c = 5,06 Å, β = 116,6°. Le nombre de motifs par maille est 2. Les positions particulières occupées par les atomes confèrent à cet hexafluorure une symétrie pseudoquadratique, où les paramètres de maille seraient : a = 5,06 Å, c = 10,08 Å. La structure est constituée d'octaèdres SnF_6^{2-} isolés, où les longueurs de liaisons Sn—F, égales deux à deux, ont pour valeurs respectives : 1,83, 1,92 et 1,96 Å. Les ions Na^+ sont en sites octaédriques : quatre des distances Na—F sont égales à 2,31 Å, les deux autres à 2,41 Å.

L'existence de deux variétés allotropiques de Li_2SnF_6 a été établie par les mêmes auteurs ([3]) :

— Li_2SnF_6 (α), isotype de Li_2ZrF_6, est de symétrie hexagonale, groupe d'espace P $\bar{3}$ m 1, avec un motif par maille. Ses paramètres sont : a = 4,95 Å et c = 4,56 Å.

— Li_2SnF_6 (β) est isotype de Na_2SnF_6, il présente une maille pseudoquadratique avec a = 4,72 Å et c = 9,19 Å. Menil ([4]) pense que, selon toute vraisemblance, Li_2SnF_6 (β) est de structure trirutile comme Li_2TiF_6.

A notre connaissance, aucun travail n'a été consacré aux autres hexafluorostannates alcalins. Dans ce qui suit, nous présenterons les résultats de nos études préparatives et cristallographiques des composés $M^I_2SnF_6$ avec M^I = K, Rb, Cs, NH_4 et Tl.

Le précipité d'hydroxyde stannique, obtenu en ajoutant de l'ammoniaque à une solution de chlorure stannique, est abondamment lavé puis dissout par un minimum d'acide fluorhydrique. Dans cette solution de fluorure stannique est dissoute la quantité stœchiométrique de fluorure alcalin. Ce procédé peut être résumé par les réactions suivantes :

$$SnCl_4(\text{solution})+4\,NH_4OH \rightarrow \downarrow Sn(OH)_4+4\,NH_4Cl(\text{solution}),$$
$$Sn(OH)_4+4\,HF+2\,M^IF \rightarrow M^I_2SnF_6\ (\text{solution}).$$

La solution d'hexafluorostannate est filtrée. On la laisse ensuite cristalliser à la température du laboratoire. Si la concentration des solutions n'est pas effectuée trop rapidement, les hexafluorostannates anhydres $M^I_2SnF_6$, avec M^I = Rb, Cs, NH_4, Tl, sont obtenus sous forme de monocristaux. Dans le cas du potassium, c'est un monohydrate K_2SnF_6, H_2O qui cristallise. La déshydratation de ce composé est conduite à 400°C, en atmosphère

de gaz fluorhydrique, pour éviter tout risque d'hydrolyse. Les diagrammes Debye-Scherrer des hexafluorostannates anhydres ainsi obtenus révèlent une étroite isotypie avec l'hexafluorogermanate de potassium K_2GeF_6 hexagonal.

Si dans les solutions d'hexafluorostannates, on ajoute un net excès d'acide fluorhydrique et que la cristallisation soit conduite vers 0°C, sous pression réduite, on obtient les hexafluorostannates cubiques de type K_2SiF_6. Ils se présentent aussi sous forme de monocristaux, lorsque l'évaporation de la solution est suffisamment lente.

Les dosages de fluor sur tous les composés obtenus confirment les formules avancées.

Le système cristallographique, le groupe d'espace et les paramètres de maille de Cs_2SnF_6 hexagonal ont été déterminés sur monocristal. Nous avons ensuite indexé les diagrammes de poudre de tous les hexafluorostannates isomorphes de ce composé. Leurs paramètres affinés sont présentés au tableau ci-dessous, ainsi que ceux des fluorostannates cubiques.

TABLEAU

	Type K_2GeF_6 hexagonal, $P\bar{3}m1$, Z = 1			Type K_2SiF_6 cubique, $Fm3m$, Z = 4	
	a (Å)	*c* (Å)	V (Å³)	*a* (Å)	V (Å³)
K_2SnF_6	5,882 ± 0,006	4,690 ± 0,005	140,5 ± 0,4	8,131 ± 0,005	537,5 ± 0,8
Rb_2SnF_6	6,054 ± 0,006	4,831 ± 0,005	153,3 ± 0,5	8,459 ± 0,005	605,3 ± 0,9
Cs_2SnF_6	6,322 ± 0,006	5,032 ± 0,005	174,2 ± 0,5	8,898 ± 0,005	704,5 ± 1
$(NH_4)_2SnF_6$	6,064 ± 0,006	4,839 ± 0,005	154,1 ± 0,5	8,393 ± 0,005	591,2 ± 0,9
Tl_2SnF_6	6,087 ± 0,006	4,874 ± 0,005	156,4 ± 0,5	8,530 ± 0,005	620,7 ± 0,9

La bibliographie révèle que les composés $M^I_2M^{IV}F_6$ où :

M^I = K, Rb, Cs, NH_4, Tl;

M^{IV} = Si, Ge, Ti, Zr, Hf, V, Cr, Mn, Re, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt;

adoptent au moins une des trois structures suivantes :

— Structure hexagonale, $P\bar{3}m1$, de type K_2GeF_6. Dans ce composé la répartition des anions GeF_6^{2-} et des cations K^+ est conforme à la structure anti-CdI_2.

— Structure hexagonale, $P6_3mc$, de type K_2MnF_6, où par rapport à la structure précédente le paramètre *c* de la maille est double, le paramètre *a* restant identique.

— Structure cubique, $Fm3m$, de type K_2SiF_6, avec une répartition des anions SiF_6^{2-} et des cations K^+ identique à celle de la structure anti-fluorine.

Lorsqu'un même hexafluorure présente deux variétés allotropiques, l'une de type K_2GeF_6, l'autre de type K_2SiF_6, la forme cubique est toujours celle qui se manifeste à haute température. Nous avons donc tenté d'observer dans le cas des hexafluorostannates la transition structure hexagonale → structure cubique par élévation de température. En analyse thermique différentielle on ne relève qu'un seul pic réversible, entre 450 et 520°, suivant la nature de l'alcalin. Il se produit également à partir de la variété cubique et correspond à la décomposition de l'hexafluorure. Les diagrammes Debye-Scherrer enregistrés depuis la température ambiante jusqu'à vers 550°C confirment ce résultat.

Les nombreuses déterminations cristallographiques qui ont été faites, montrent que pour un même hexafluorure, la variété hexagonale de type K_2GeF_6, est toujours plus

compacte que la variété cubique, le volume du motif étant plus élevé en structure cubique. Les résultats présentés dans le tableau montrent qu'il n'en est pas ainsi dans le cas des hexafluorostannates, excepté pour Cs_2SnF_6.

Nous poursuivons ce travail par l'étude structurale complète des deux variétés allotropiques de l'hexafluorostannate de césium, les longueurs de liaisons $Sn^{IV}-F$ n'étant connues que par les données relatives à la détermination structurale de Na_2SnF_6.

(*) Séance du 5 juin 1974.

(1) D. Babel, *Structure and Bonding*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New-York, III, 1967, p. 12.
(2) C. Hebecker, H. G. von Schnering et R. Hoppe, *Naturwissenschaften*, 53, 1966, p. 154.
(3) C. Hebecker et R. Hoppe, *Naturwissenschaften*, 53, 1966, p. 106.
(4) F. Menil, *Thèse*, Université de Bordeaux, 1973.

Université des Sciences et Techniques du Languedoc,
Laboratoire de Chimie minérale C,
E. R. A. 314,
Chimie des Matériaux,
place Eugène-Bataillon,
34060 *Montpellier-Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude des spectres Raman laser de dioxopentafluorouranates (VI) de métaux alcalins.* Note (*) de MM. **Nguyen Quy Dao** et **Mohamed Knidiri**, présentée par M. Paul Bastien.

Les spectres Raman des complexes $M_3UO_2F_5$ (M = K, Rb, Cs, NH_4) ont été réalisés dans la région spectrale comprise entre 1 000 et 100 cm^{-1}. L'étude des spectres Raman polarisés de $Cs_3UO_2F_5$ a permis l'attribution exacte des raies fondamentales de l'ion $UO_2F_5^{-3}$ tel qu'il se présente dans ces composés.

Ce travail fait partie d'une étude plus générale des composés définis des systèmes ternaires MF-UO_2F_2-H_2O (M = Na, K, Rb, Cs, NH_4).

Les spectres infrarouge et Raman du composé $K_3UO_2F_5$ ont fait l'objet d'études antérieures [(1), (6)]. En dehors de la fréquence de vibration fondamentale bien connue ν_1 (A'_1), les spectres Raman proposés dans la littérature demeurent contradictoires ou incomplets. Les spectres Raman des composés $Rb_3UO_2F_5$, $Cs_3UO_2F_5$ et $(NH_4)_3UO_2F_5$ n'ont, à notre connaissance, jamais été publiés. Nous nous proposons de les présenter ici. Les cristaux des composés $M_3UO_2F_5$ ont été obtenus selon les méthodes déjà décrites [(1), (7)]. L'identification de ces composés a été faite par diffraction des rayons X sur des échantillons pulvérulents. L'étude de polarisation a été effectuée sur un monocristal de $Cs_3UO_2F_5$ préalablement orienté sur une tête goniométrique par diffraction des rayons X en utilisant les méthodes du cristal tournant, de Weissenberg et de précession. Les spectres Raman ont été enregistrés avec un spectrophotomètre Raman « Coderg » PH 1 utilisant comme raie excitatrice, la radiation 6 471 Å d'un laser à krypton « Spectra-Physics » 164 de puissance pouvant atteindre 600 mW.

SPECTRE DE RAMAN DE $Cs_3UO_2F_5$. — Le composé $Cs_3UO_2F_5$ cristallise dans le système cubique dont le groupe d'espace est isomorphe au groupe ponctuel T_h. La structure étudiée (7) a montré que l'ion $UO_2F_5^{3-}$ de forme dipyramidale pentagonale (de symétrie D_{5h}) présente un désordre statistique. En effet le groupe de site T_h pour l'ion $UO_2F_5^{3-}$ est incompatible avec la symétrie de l'ion. Le désordre statistique affecte d'une part la rotation de l'ion autour de son site occupé par l'atome d'uranium, d'autre part, l'axe de la dipyramide pentagonale UO_2 qui peut être orienté suivant l'un des 3 axes O x, O y et O z de la maille. Dans ces conditions, le champ cristallin autour de l'ion présente une symétrie quasi-sphérique. Dès lors son influence n'affecte que les valeurs des fréquences et ne donnera pas d'effet d'éclatement de bandes dû aux effets de site et de corrélation. Les vibrations de l'ion dans le cristal sont donc au même nombre que celles de l'ion à l'état isolé.

Les 11 fréquences de vibration fondamentales prévues par la théorie des groupes sont :

$$\Gamma_{vib} = 2\,A'_1 + 2\,A''_2 + 3\,E'_1 + 2\,E'_2 + 1\,E''_1 + 1\,E''_2.$$

Les vibrations de type A'_1, E'_2 et E''_1 sont actives en diffusion Raman.

Sur le spectre Raman non polarisé, on retrouve les cinq bandes de vibration fondamentales prévues par la théorie à 784, 423, 325, 259 et 219 cm^{-1}. Les deux raies à 784 et 423 cm^{-1} qui apparaissent plus fortement sur les spectres polarisés (XX), (YY) et (ZZ)

que sur les spectres (XY), (YZ) et (ZX) (*fig.* 1) sont attribuées sans ambiguïté aux vibrations de valence ν_{U-O} [ν_1 (A'_1)] et ν_{U-F} [ν_2 (A'_1)]. La raie à 259 cm^{-1} qui apparaît avec une intensité plus faible pour les polarisations (ZZ), (XX) et (YY) que sur les spectres (XY), (YZ) et (ZX) est attribuée à la vibration de déformation δ_{O-U-F} [ν_{10} (E''_1)] ([8]). Les deux bandes restantes d'intensité très faible à 325 et 219 cm^{-1} sont nécessairement attribuables aux deux fréquences de type E'_2 ([8]).

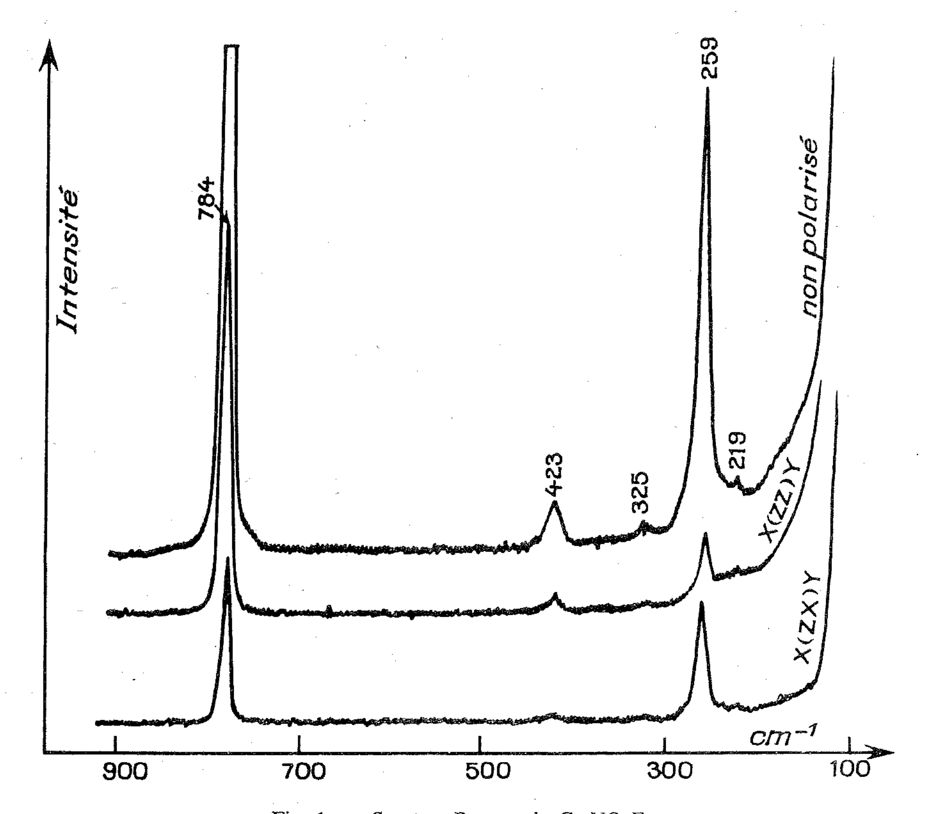


Fig. 1. — Spectres Raman de $Cs_3UO_2F_5$.

Spectre Raman des complexes $K_3UO_2F_5$ et $Rb_3UO_2F_5$. — Les composés $K_3UO_2F_5$ ([9]) et $Rb_3UO_2F_5$ ([10]) cristallisent dans le système quadratique dont le groupe d'espace est isomorphe au groupe ponctuel C_{4h}. Le dénombrement des vibrations internes de l'ion $UO_2F_5^{3-}$ dans le cristal peut se faire à l'aide de la méthode du site ([11]). Les diagrammes de corrélation entre les représentations irréductibles du groupe de site (C_2) de l'ion $UO_2F_5^{3-}$ et entre celles-ci et les représentations irréductibles du groupe facteur (C_{4h}) de ces composés montre que l'effet de site doit faire éclater la bande E''_1 et chacune des bandes E'_2 actives en Raman en deux composantes A et B actives aussi bien en infrarouge qu'en Raman.

Sur les spectres de $Rb_3UO_2F_5$ et de $K_3UO_2F_5$, on observe un dédoublement net respectivement à 268-257 et 271-258 cm^{-1} (*fig.* 2) de la bande de vibration de type E''_1 que certains auteurs ([6]) avaient attribué à deux bandes fondamentales. Par contre pour les deux bandes de vibration doublement dégénérées E'_2 qui apparaissent à 329-328 et 214-212 cm^{-1}, on n'a pas pu observer l'effet d'éclatement de bandes dû à l'effet cristal, leur intensité

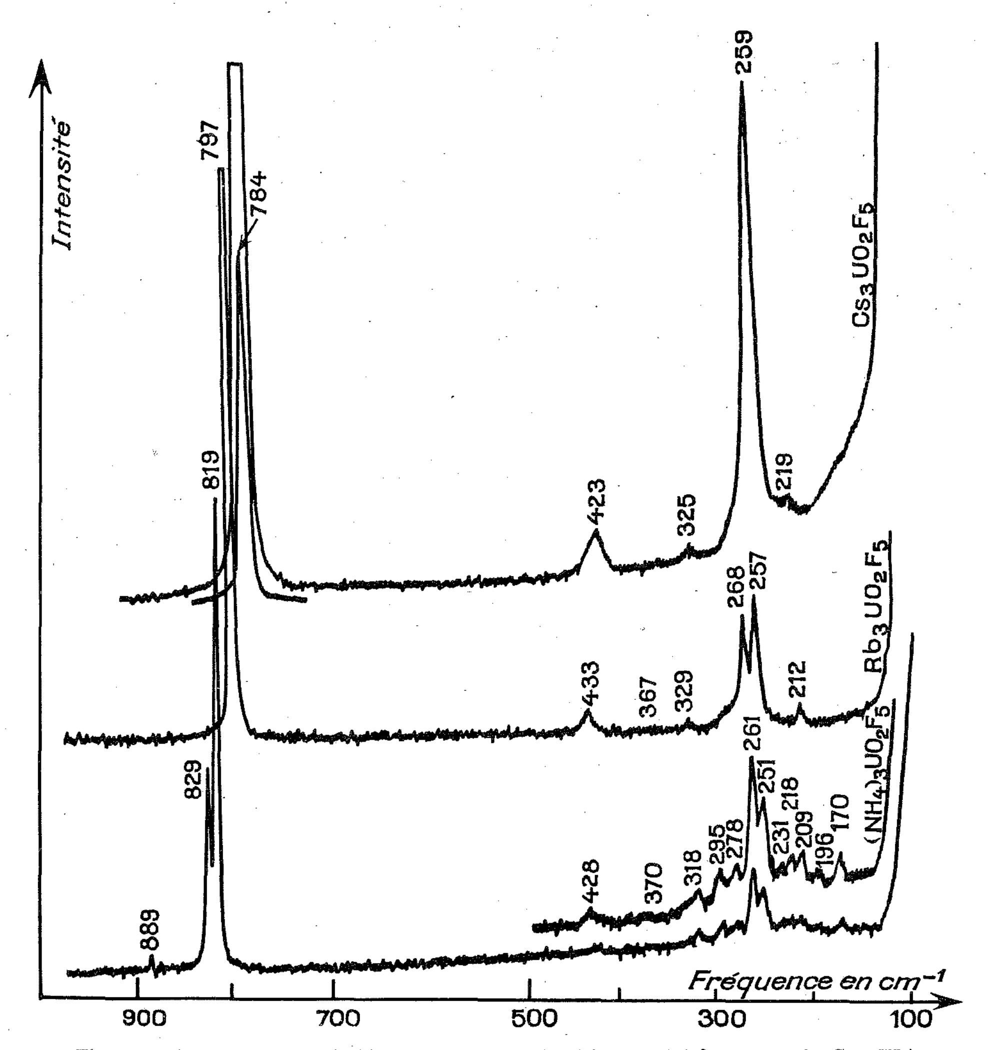


Fig. 2. — Spectres Raman de l'ion UO_2FM_5 dans la série $M_3UO_2F_5^{3-}$ (M = Rb, Cs, NH_4).

étant trop faible. La bande extrêmement faible qui apparaît dans la région 373-367 cm^{-1} correspondrait à la vibration de valence ν_{U-F} [ν_5 (E'_1)] active en infrarouge et interdite en principe en Raman.

Spectre du composé $(NH_4)_3UO_2F_5$. — Ce composé cristallise dans le système monoclinique ([12]). Son spectre (*fig.* 2) présente en plus des raies Raman, toutes les fréquences de vibration actives en infrarouge. De plus, on observe de très nets dédoublements non seulement pour la fréquence de type E''_1 mais aussi pour la fréquence de type A'_1 [ν_1 (UO_2)] à 829, 819 cm^{-1}. Les règles de sélection relatives à l'activité des fréquences de vibration en infrarouge et en Raman pour un ion de symétrie D_{5h} ne sont plus respectées. Cette déformation de l'ion, déjà observée sur l'étude structurale de ce composé ([12]) serait due à l'existence dans ce composé de liaisons hydrogène entre les coordinats F et l'hydrogène du groupe-

ment NH_4; ce qui permet d'expliquer l'apparition de dédoublement de la fréquence de vibration de valence symétrique ν_1 (A'_1) pour laquelle la méthode de corrélation ne prévoit aucun effet d'éclatement dans le groupe de site. Par contre, l'éclatement de bandes observé pour les fréquences doublement dégénérées est prévu théoriquement.

En conclusion, il apparaît que dans le composé $Cs_3UO_2F_5$ de structure cubique statistique, l'ion $UO_2F_5^{3-}$ peut être considéré comme possédant la symétrie parfaite D_{5h}. Pour les composés $K_3UO_2F_5$ et $Rb_3UO_2F_5$, l'effet du champ cristallin se manifeste par un éclatement de la fréquence doublement dégénérée ν_{10} (E''_1). Par contre dans le composé $(NH_4)_3UO_2F_5$ de structure monoclinique, l'ion subirait une légère distorsion par rapport à sa configuration idéale de dipyramide pentagonale due probablement à la formation de liaison hydrogène de type F...H–N, ce qui explique que les règles de sélection ne sont plus rigoureusement respectées pour ce composé.

(*) Séance du 5 juin 1974.

(1) NGUYEN QUY DAO, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 3976.
(2) YU. YA. KHARITONOV, N. A. KNJAZEVA et YU. A. BUSLAEV, *Zh. Neorg. Khim.*, 15, 1969, p. 1034.
(3) C. C. BUKALOV, V. M. VDOVENKO, I. N. LADYGIN et D. N. SUGLOBOV, *Zh. Priklad. Spectros.*, 12, 1970, p. 341.
(4) V. I. SERGIENKO et R. L. DAVIDOVICH, *Spectroscopy Letters*, 3, 1970, p. 27.
(5) K. OHWADA, T. SOGA et M. IWASAKA, *Spectrochim. Acta*, 28 A, 1972, p. 933.
(6) E. WENDLING et S. MAHMOUDI, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1972, p. 40.
(7) H. BRUSSET et NGUYEN QUY DAO, *J. Inorg. and Nucl. Chem.*, 33, 1971, p. 1365.
(8) H. BRUSSET, NGUYEN QUY DAO, M. KNIDIRI et M. JOUAN, *Spectroscopy Letters*, 1974 (à paraître).
(9) W. H. ZACHARIASEN, *Acta Cryst.*, 7, 1954, p. 783.
(10) H. BRUSSET, NGUYEN QUY DAO et A. RUBINSTEIN-AUBAN, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 84, 1972, p. 1575.
(11) R. S. HALFORD, *J. Chem. Phys.*, 14, 1946, p. 8.
(12) NGUYEN QUY DAO *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 3542.

Institut de Chimie,
Centre de Recherche
de l'École Centrale des Arts et Manufactures,
Grande Voie des Vignes,
92290 *Chatenay-Malabry.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Stabilisation du tungstène + V par formation de paires* W-W *dans* $AlWO_4$. Note (*) de MM. **Jean-Pierre Doumerc, Marcus Vlasse, Gérard Demazeau** et **Michel Pouchard**, présentée par M. Henri Moureu.

Les rares composés oxygénés du tungstène +V connus jusqu'ici se dismutaient aisément. Il n'en est pas de même de $AlWO_4$ obtenu par synthèse directe sous haute pression ou sous forme de monocristaux par électrolyse en sels fondus, qui est stable jusqu'à 1 100° C. De symétrie monoclinique C 2/*m*, son réseau dérive de celui du rutile; l'ordre entre atomes de tungstène et d'aluminium permet la formation de liaisons tungstène-tunsgtène correspondant à des distances W-W alternativement courtes et longues dans la direction [001] de la maille rutile. Le diamagnétisme de $AlWO_4$ et son caractère semi-conducteur confirment que les électrons $5\,d^1$ du tungstène sont piégés dans des liaisons homopolaires.

L'existence d'un nombre très limité de composés oxygénés dans lesquels le tungstène est au degré d'oxydation +V s'explique vraisemblablement par le caractère antiliant de l'électron $5\,d^1$, d'autant plus déstabilisé que la liaison covalente π (W—O) est plus forte. Elle résulte également de la grande stabilité des réseaux de tungstates +VI et du tungstène métallique, favorable à une dismutation.

La délocalisation de l'électron $5\,d^1$ du tungstène +V au sein de larges bandes $(W-O)_\pi$ favorise la stabilité; le cas des bronzes oxygénés de tungstène à caractère métallique est significatif à cet égard. Son effet est cependant limité, puisque ce n'est que très récemment qu'ont pu être obtenues sous haute pression des phases M_xWO_3 dans lesquelles le tungstène est exclusivement au degré +V (M = Na, x = 1,00) (1).

La stabilisation de degrés d'oxydation inférieurs d'éléments de transition 3 *d* et surtout 4 *d* et 5 *d*, par formation de liaisons métal-métal est bien connue, notamment dans le cas des clusters halogénés (2). Elle a été observée également dans le cas d'oxydes métalliques tels que VO_2, NbO_2, MoO_2 ou WO_2 où les clusters se réduisent à la formation de paires métalliques isolées (3).

Le tungstate (+V) $AlWO_4$ a été obtenu à partir de mélanges stoechiométriques des oxydes Al_2O_3, WO_3 et WO_2 chauffés à 850°C sous une pression de 40 kb pendant 20 mn environ. Des monocristaux ont pu être préparés à pression ordinaire par réduction cathodique à 900°C d'un mélange fondu de WO_3, Na_2WO_4 et Al_2O_3 (4). L'analyse chimique de ces deux types d'échantillon a confirmé la formulation $AlWO_4$, et notamment le degré d'oxydation +V du tungstène.

Les cristaux de $AlWO_4$, de couleur anthracite possèdent une symétrie monoclinique C 2/*m*. Les paramètres de la maille cristalline sont :

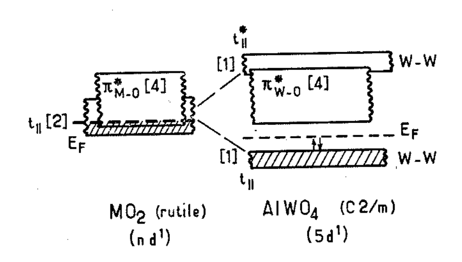
$$a = 9{,}069\ \text{Å}, \qquad b = 5{,}705\ \text{Å}, \qquad c = 4{,}541\ \text{Å} \qquad \text{et} \qquad \beta = 92{,}29°$$

Ils impliquent l'existence de quatre motifs $AlWO_4$ par maille unitaire ($d_{\text{théor.}} = 7{,}69$, $d_{\text{exp.}} = 7{,}69 \pm 0{,}01$).

Nous décrivons par ailleurs la détermination complète de la structure de $AlWO_4$ (4). Elle correspond essentiellement à un réseau de type rutile dans lequel les atomes d'alu-

minium et de tungstène s'ordonnent pour former des files homogènes d'octaèdres (AlO_6) ou (WO_6) reliés par des arêtes communes dans la direction [010] (axe *c* de la maille rutile). Mais, si la périodicité des atomes d'aluminium dans cette direction correspond sensiblement à *b*/2, c'est-à-dire à la valeur du paramètre *c* de la maille rutile, il n'en est pas de même pour les atomes de tungstène qui subissent de légers déplacements selon *b* entraînant dans cette direction un doublement de la périodicité et l'existence de distances W – W alternativement courtes et longues (2,613 et 3,108 Å). La plus courte d'entre elles suppose des interactions métal-métal très fortes, puisqu'elle est inférieure à celle que l'on rencontre dans le tungstène métallique lui-même (2,65 Å).

De telles interactions entraînent l'appariement des spins des deux électrons $5\,d^1$ de deux atomes de tungstène proches voisins au sein de liaisons homopolaires. Leur contribution paramagnétique s'annule donc, ainsi qu'en témoigne la valeur négative de la susceptibilité magnétique de $AlWO_4$, indépendante par ailleurs de la température ($\chi_M = -40.10^{-6}$ u. é. m. C. G. S./mole).



Récemment Marezio, Mc Whan, Remeika et Dernier, étudiant le système $Cr_xV_{1-x}O_2$ mettaient en évidence une phase monoclinique M_2 de même symétrie et de paramètres voisins, dont il déterminaient la structure pour la composition $Cr_{0,024}V_{0,976}O_2$ ([5]). L'enchaînement d'une moitié des octaèdres (VO_6) est analogue à celle des octaèdres (WO_6), malgré l'existence pour l'autre moitié de fortes distorsions antiferroélectriques dues à la présence de vanadium + V.

Si l'on effecte à $AlWO_4$ une structure de bande dérivée de celle proposée par J. B. Goodenough ([6]) pour cette phase M_2, on constate que l'éclatement de la bande $t_{\parallel}$ correspondant au recouvrement direct des orbitales t_{2g} du tungstène, doit entraîner l'apparition de propriétés semi-conductrices (*fig.*) L'étude électrique de monocristaux de $AlWO_4$ confirme pleinement ce caractère, avec une énergie d'activation $\Delta E = 0{,}35$ eV et une conductivité électrique $\sigma_{300K} = 10^{-3}\,\Omega^{-1}.cm^{-1}$.

Une fois formé, $AlWO_4$ s'avère une phase très stable. Une chauffe en tube de platine scellé sous atmosphère inerte ne permet pas d'observer de transition jusqu'à 1 100°C, notamment de type isolant ⇆ métal dont l'éventualité était structuralement possible. Cette observation souligne la stabilité croissante des paires métalliques lorsqu'on passe d'un élément 3 *d* à 4 *d*, puis 5 *d*, une remarque analogue avait été faite pour les dioxydes VO_2 et NbO_2. Des essais de synthèse du molybdate (+ V) $AlMoO_4$, dans les mêmes conditions de pression notamment, n'ont abouti qu'à des échecs, laissant supposer que l'énergie de stabilisation des paires Mo-Mo n'est pas suffisante.

(*) Séance du 10 juin 1974.

(1) B. L. CHAMBERLAND, *Inorg. Chem.*, 8, 1969, p. 1183.

(2) F. A. COTTON, *Quart. Rev.*, 20, 1966, p. 389.

(3) J. B. GOODENOUGH, *Les oxydes des métaux de transition*, traduction de A. CASALOT, Gauthier Villars, Paris, 1973.

(4) J. P. DOUMERC, M. VLASSE, M. POUCHARD et P. HAGENMULLER, *J. Solid State Chem.* (en cours de parution).

(5) M. MAREZIO, B. MC WHAN, J. P. REMEIKA et J. P. DERNIER, *Phys. Rev.*, *B* 5, 1972, p. 2541.

(6) J. B. GOODENOUGH et H. Y. P. HONG, *Phys. Rev. B* 8, 1973, p. 1323.

Laboratoire de Chimie du Solide du C. N. R. S.,
Université de Bordeaux I,
351, *cours de la Libération,*
33405 *Talence.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse d'alkyl-3 pipérazinediones-2.6 à partir de bromo 2 esters.* Note (*) de MM. **Robert Granet** et **Salomon Piekarski**, transmise par M. Georges Champetier.

Des pipérazinediones-2.6 monosubstituées en 3 ont été obtenues par action du bromoacétate de méthyle sur des amino 2 amides dérivés d'acides aliphatiques. La cyclisation a été réalisée par CH_3ONa ou l'acide polyphosphorique.

Les pipérazinediones-2.6 sont connues depuis 1916 [(1), (2)] et leur similitude avec les barbituriques a justifié certains essais pharmacologiques (3).

Les différentes voies d'accès à cet hétérocycle concernent des molécules bisubstituées en 3. Nous avons cherché à obtenir des pipérazinediones-2.6 monosubstituées sur le C n° 3 par une chaîne susceptible de rendre la molécule tensioactive. Pour y parvenir, nous avons fait réagir un ester α bromé sur un amide α aminé.

$$R-\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}}-COOCH_3 \rightarrow R-\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}-C\!\begin{array}{l}\nearrow O\\ \searrow NH_2\end{array} + BrCH_2-COOCH_3$$

$$\rightarrow R-\underset{\displaystyle HN\searrow CH_2-COOCH_3}{\underset{|}{CH}}-CONH_2$$

L'ester amide est ensuite cyclisé, soit en milieu alcalin par le méthylate de sodium, soit par l'acide polyphosphorique.

L'alkyl-3 pipérazinedione-2.6 base est extraite dans les deux cas par le chloroforme. On obtient ainsi le produit cyclique avec un rendement compris entre 30 et 40 % par rapport à l'ester α bromé $R-\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}}-COOCH_3$:

$$\begin{array}{ccccc} R - & \overset{3}{CH} & - & \overset{2}{C}(=O) & \\ & / & & \backslash & \\ & NH_4 & & & {}_1NH \\ & \backslash & & / & \\ & \underset{5}{CH_2} & - & \underset{6}{C}(=O) & \end{array}$$

L'hétérocycle possède un proton acide en 1 et un doublet basique sur l'atome d'azote n° 4. Les sels correspondants peuvent être isolés dans des milieux non aqueux : chlorhydrate dans l'éther, sel de sodium par déplacement du méthylate de sodium dans le méthanol. Ces réactions de salification permettent des dosages acido-basiques en accord avec la structure ci-dessus.

L'ouverture du cycle peut se produire par action de la potasse alcoolique à reflux. On obtient, après réacidification, l'acide N (carboxamide-1 alkyl) aminoacétique déjà synthétisé en traitant de la même manière le N (carboxamide-1 alkyl)amino acétate de méthyle.

$$\text{R-CH-C(=O)-NH-C(=O)-CH}_2\text{-(HN cycle)} + \text{KOH} \rightarrow \text{HN(CH(R)-C(=O)NH}_2\text{)(CH}_2\text{-C(=O)O}^-\text{)} \xrightarrow{H^+} \text{HN(CH(R)-C(=O)NH}_2\text{)(CH}_2\text{-C(=O)OH)}$$

Étude spectroscopique. — L'étude en infrarouge du produit cyclisé montre une absorption des carbonyles du groupe $>C(=O)-NH-C(=O)<$ caractérisée par deux pics intenses à 1 755 et 1 675 cm^{-1}.

L'étude par RMN du chlorhydrate de pentyl-3 pipérazinedione-2.6 montre l'existence de 17 H. On observe un pic large NH_2^+ correspondant à deux protons à $10,2.10^{-6}$ et un pic fin à $11,2.10^{-6}$ correspondant au proton NH imide.

Après addition de D_2O, nous constatons une disparition du signal NH_2^+ et une diminution progressive du signal NH.

L'ensemble de ces propriétés confirme donc la structure proposée en alkyl-3 pipérazinedione-2.6.

Résultats expérimentaux :

$$\text{HN}\langle\text{CH(R)-C(=O)-NH-C(=O)-CH}_2\rangle$$

Substituant R	Formule brute	Rendement par rapport à l'ester α bromé (%)	F (°C) (capillaire) Base	Chlorhydrate
C_2H_5	$C_6H_{10}O_2N_2$	39	–	197
C_4H_9	$C_8H_{14}O_2N_2$	35	–	203
C_5H_{11}	$C_9H_{16}O_2N_2$	32	–	196
$C_{10}H_{21}$	$C_{14}H_{26}O_2N_2$	36	109	176
$C_{12}H_{25}$	$C_{16}H_{30}O_2N_2$	38	111	–
$C_{14}H_{29}$	$C_{18}H_{34}O_2N_2$	31	113	–

Partie expérimentale. — *Amino* 2 *amides*. — En nous inspirant de méthodes déjà connues (4), nous faisons réagir l'ester α bromé sur une solution méthanolique saturée d'ammoniac, en excès, pendant une journée à 0°C, puis 5 jours entre 40 et 50°C. Dans

une première étape il se produit une réaction conduisant au bromo 2 amide que l'on peut isoler après une journée de réaction à 0°C.

$$R-CHBr-COOCH_3+NH_3 \xrightarrow[0°C]{CH_3OH} R-CHBr-CONH_2 \xrightarrow[40\text{-}50°C]{NH_3} R-\underset{\displaystyle NH_3^+Br^-}{\underset{|}{CH}}-CONH_2$$

La deuxième substitution est plus lente; nous recueillons après 5 jours de réaction, le bromhydrate d'amino 2 amide que nous avons identifié par dosage potentiométrique des ions Br^- et par un dosage acido-basique.

L'amino-2 amide base a été obtenu par action de la potasse sur le bromhydrate en solution alcoolique. Sa structure est confirmée par un dosage aciso-basique. Il se comporte comme une base faible.

N (carboxamide-1 alkyl) aminoacétate de méthyle. — Les amino-2 amides précédemment préparés ont été soumis à l'action du bromoacétate de méthyle, en solution alcoolique et en présence de triéthylamine pour capter HBr formé.

$$R-\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}-CONH_2+BrCH_2-COOCH_3 \rightarrow R-\underset{\displaystyle HN\diagdown CH_2-COOCH_3}{\underset{|}{CH}}-CONH_2$$

Le produit obtenu après extraction au chloroforme est une base trop faible pour être dosée en milieu aqueux. Le chlorhydrate obtenu dans l'éther anhydre se comporte comme un acide de $pK_a \simeq 3{,}5$ à 4.

D'autre part, une réaction sur KOH alcoolique 0,1 N à froid, provoque une hydrolyse sélective de la fonction ester et nous permet d'isoler l'acide N (carboxamide-1 alkyl) aminoacétique.

Alkyl-3 pipérazinedione-2.6. — 1° *Cyclisation par* CH_3ONa. — Dans une fiole de 250 ml, on introduit 15,7 g (0,05 mole) de N (carboxamide-1 alkyl) aminoacétate de méthyle dissous dans 50 ml de méthanol. On ajoute 2,7 g (0,05 mole) de méthanolate de sodium dans 50 ml de méthanol. La solution est abandonnée pendant 1 h à température ambiante. L'excès de méthanol est distillé sous pression réduite et on ajoute 50 ml d'acide chlorhydrique N. La phase organique est rapidement extraite par deux portions de 200 ml dechloroforme. La solution est séchée sur Na_2SO_4. Après évaporation il reste un résidu qui cristallise en quelques heures. Rdt 75-80 %.

2° *Cyclisation par l'acide polyphosphorique.* — Dans une fiole conique, on introduit 50 g d'acide polyphosphorique et 10 g de chlorhydrate de N (carboxamide-1 tridécyl) aminoacétate de méthyle. On porte le mélange à 80°C sous agitation magnétique pendant 3h. Lorsque le mélange est refoidi, on neutralise par une solution aqueuse de soude 1 N. jusqu'à pH 5-6. La solution aqueuse est extraite rapidement par deux fois 200 ml de chloroforme; les extraits rassemblés sont séchés sur Na_2SO_4 et le chloroforme est évaporé Rdt 80-90 %.

— *Chlorhydrate de pipérazinedione-2.6.* — 2 g de base sont dissous dans un minimum de méthanol puis on ajoute une solution d'acide chlorhydrique dans l'éther anhydre. Il apparaît immédiatement un précipité qui est recristallisé dans un mélange alcool-acétone.

Le rendement de la cyclisation varie de 60 à 80 % et conduit à un corps ayant une pureté de 98 %.

— *Sel de sodium de la tétradécyl*-3 *pipérazinedione*-2.6. — 2,0 g de N (carboxamide-1 pentadécyl) aminoacétate d'éthyle (0,006 M) sont soumis à l'action de 0,006 M de méthanolate de sodium dans 20 ml de méthanol. Après 1 h de réaction à température ambiante, la solution est réduite à 10 ml par évaporation de l'acool. Le sel de sodium est précipité par addition de 50 ml d'éther et recristallisé dans l'alcool absolu. On obtient 1,45 g de produit.

(*) Séance du 5 juin 1974.

(1) Dubsky et Coll., *Chem. Ber.*, 49, 1916, p. 1037.
(2) M. Viscontini, J. Bally et J. Meier, *Helv. Chim. Acta*, 35, 1952, p. 451.
(3) P. I. Izzo et S. R. Safir, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 4668.
(4) P. S. Yang et M. Rising, *J. Amer. Chem. Soc.*, 53, 1931, p. 3183.

U. E. R. des Sciences exactes et naturelles,
Laboratoire de Chimie organique B,
123, *rue Albert-Thomas,*
87100 *Limoges.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Recherche sur les aminodiazines : cyclisation de l'amino-1 phtalazine : synthèse d'oxo-2 et d'oxo-4 pyrimido [2.1-a] phtalazines*. Note (*) de MM. **André Guingant** et **Jean Renault**, présentée par M. Henri Normant.

On étudie la cyclisation de l'amino-1 phtalazine avec des esters α insaturés. L'attaque initiale concerne l'atome d'azote intramoléculaire en 2 ou bien le groupement aminé extranucléaire. On obtient respectivement des oxo-2 et des oxo-4 pyrimido [2.1-*a*] phtalazines.

Dans le but de synthétiser de nouveaux hétérocycles à partir de l'amino-1 phtalazine, nous l'avons opposée à divers esters α insaturés : l'éthoxyméthylènemalonate d'éthyle (EMME), l'acétylacétate d'éthyle, l'acrylate et le méthacrylate de méthyle, le crotonate d'éthyle.

RÉACTION DE L'AMINO-1 PHTALAZINE AVEC L'EMME ET L'ACÉTYLACÉTATE D'ÉTHYLE. — Lorsqu'on abandonne à la température ambiante une solution alcoolique d'amino-1 phtalazine et d'EMME on obtient l'éthoxycarbonyl-2 (phtalazinylamino-1)-3 acrylate d'éthyle (I) (85 %). Il est connu (1) que dans une énamine de type R_1 la constante de couplage $J_{H_\alpha H_\beta}$ est de l'ordre de 12 - 13 Hz alors que dans une énamine de type R_2 elle est de 4 Hz environ. Dans le cas de (I) $J_{H_\alpha H_\beta}$ est égale à 12 Hz. L'isomère conformationnel privilégié est donc R_1. Il permet l'établissement d'une liaison hydrogène dont l'existence est démontrée par le signal de résonance du proton H_α qui apparaît à $12{,}00.10^{-6}$.

Le chauflage de (I) dans le propanol à reflux livre l'éthoxycarbonyl-3 oxo-4 pyrimido [2.1-*a*] phtalazine (II *a*). Le rotomère R_2 étant le seul susceptible de conduire par cyclisation intramoléculaire à (II *a*), l'équilibration entre R_1 et R_2 doit précéder l'étape cyclisante. L'élévation de la température en favorisant la rupture de la liaison hydrogène et la rotation autour de la liaison formellement simple $N-C^3$ induit cet équilibre et permet la cyclisation irréversible de R_2 en (II *a*). Ce schéma réactionnel est vérifié par les deux expériences suivantes : quand on élève la température en maintenant le temps de chauffage constant ou bien quand on augmente la durée de chauffage en maintenant la température constante on tend vers la formation exclusive de (II *a*).

Lorsqu'on oppose dans l'acide polyphosphorique l'amino-1 phtalazine à l'acétylacétate d'éthyle, on obtient un produit unique de cyclisation (Rdt 40 %). Il est possible, *a priori*, d'envisager la formation de deux produits : les méthyl-2 oxo-4 et méthyl-4 oxo-2 pyrimido [2.1-*a*] phtalazines. Le spectre ultraviolet du produit montre une grande ressemblance avec celui de (II *a*). Les seules différences observées sont un effet hypsochrome et un effet hypochrome des bandes à grandes longueurs d'ondes dans le spectre du produit formé à partir de l'acétylacétate. Ces différences sont dues au remplacement sur le squelette pyrimido [2.1-*a*] phtalazine d'un groupement éthoxycarbonyle par un groupement méthyle et ont déjà été observées dans d'autres séries : *voir* en particulier (2). Cette ressemblance spectrale suggère que le produit isolé est la méthyl-2 oxo-4 pyrimido [2.1-*a*] phtalazine (II *b*). Nous l'avons vérifié par une synthèse non ambiguë de (II *b*) en condensant l'amino-1 phtalazine avec l'amino-3 crotonate d'éthyle. Il est connu (3) que l'addition nucléophile des amines aromatiques sur cet ester est une addition 1-4.

— (I) : ($C_{16}H_{17}N_3O_4$), F 134-135°. Infrarouge (KBr) bandes à 3 170, 1 710, 1 655 cm^{-1}. RMN ($CDCl_3$) $9{,}20.10^{-6}$ s (H_4); $9{,}45.10^{-6}$ d (H_β); $12{,}00.10^{-6}$ d (H_α); $J_{H_\alpha H_\beta} = 12$ Hz.

— (II *a*) : ($C_{14}H_{11}N_3O_3$), F 223-224°. Infrarouge (KBr) bandes à 1 730, 1 700 cm^{-1}. RMN ($CDCl_3$) $8{,}82.10^{-6}$ s et $8{,}90.10^{-6}$ s (H_6, H_2); $8{,}75-9{,}00.10^{-6}$ m (H_{10}). Ultraviolet (chloroforme) λ_{max} 291 nm, $\log_{10} \varepsilon$ 4,28.

— (II *b*) : ($C_{12}H_9N_3O$), F 260°. Infrarouge (KBr) 1 700 cm^{-1}. RMN ($CDCl_3$) $2{,}40.10^{-6}$ s (CH_3); $6{,}45.10^{-6}$ s (H_3); $8{,}70.10^{-6}$ s (H_6); $8{,}70\text{-}8{,}90.10^{-6}$ m (H_{10}). Ultraviolet (chloroforme) λ_{max} 287 nm, $\log_{10} \varepsilon$ 4,30.

I

IIa $R_1=H$, $R_2=CO_2C_2H_5$
IIb $R_1=CH_3$, $R_2=H$

IIIa $R_1=R_2=R_3=R_4=H$
IIIb $R_1=R_3=R_4=H$, $R_2=CH_3$
IIIc $R_1=R_2=R_3=H$, $R_4=CH_3$

IVa $R_1=R_2=H$
IVb $R_1=H$, $R_2=CH_3$
IVc $R_1=CH_3$, $R_2=H$

Réaction de l'amino-1 phtalazine avec l'acrylate, le méthacrylate de méthyle et le crotonate d'éthyle. — Lorsque l'on chauffe l'amino-1 phtalazine avec l'acrylate de méthyle dans l'éthanol à reflux, avec le méthacrylate de méthyle et le crotonate d'éthyle dans l'alcool amylique à reflux on isole dans chaque cas un produit unique de cyclisation. Ici encore on peut envisager, *a priori*, la formation d'une oxo-2 ou d'une oxo-4 pyrimido [2.1-*a*] phtalazine selon que l'attaque unitiale concerne l'atome d'azote intranucléaire en 2 ou le groupement aminé extranucléaire. Les spectres ultraviolets des trois produits isolés (III *a*), (III *b*), (III *c*) présentent de grandes similitudes et indiquent que ceux-ci ont un motif moléculaire identique. La dégradation alcaline par la soude aqueuse conduit respectivement aux acides (oxo-1 phatalazinyl-2)-3 propanoïque (IV *a*) ($C_{11}H_{10}N_2O_3$), F 136-138°, méthyl-2 (oxo-1 phtalazinyl-2)-3 propanoïque (IV *b*) ($C_{12}H_{12}N_2O_3$), F 118-120°, méthyl-3 (oxo-1 phtalazinyl-2)-3 propanoïque (IV *c*) ($C_{12}H_{12}N_2O_3$), F 112-114° et démontre que les produits de condensation sont des oxo-2 pyrimido [2.1-*a*] phtalazines.

En raison du caractère faiblement nucléophile de l'amino-1 phtalazine le succès ou l'échec de la réaction de cyclisation ainsi que son orientation dépendront essentiellement du pouvoir électrophile de l'ester. Contrairement au cas où l'ester est encombré en β (EMME), lorsque l'ester est peu ou pas encombré en β (acrylate < méthacrylate < crotonate) l'attaque initiale a lieu au niveau de l'atome d'azote intranucléaire en 2 et conduit à la formation d'une oxo-2 pyrimido [2.1-*a*] phtalazine. Des esters encombrés en β et dans lesquels le déficit électronique en cette position est peu prononcé tel le cinnamate d'éthyle ne réagissent pas avec l'amino-1 phtalazine.

— (III *a*) : Oxo-2 tétrahydro-2.3.4 pyrimido [2.1-*a*] phtalazine ($C_{11}H_9N_3O$), F 229-230°. Infrarouge (KBr) 1 655 cm^{-1}. RMN ($CDCl_3$) $2{,}90.10^{-6}$ t ($C_{(3)}H_2$); $4{,}60.10^{-6}$ t ($C_{(4)}H_2$); J = 8 Hz; $8{,}55.10^{-6}$ s (H^6); $8{,}85\text{-}9{,}05.10^{-6}$ m (H_{10}). Ultraviolet (chloroforme) λ_{max} 282 nm, $\log_{10} \varepsilon$ 4,19.

— (III *b*) : Méthyl-3 oxo-2 tétrahydro-2.3.4 pyrimido [2.1-*a*] phtalazine ($C_{12}H_{11}N_3O$), F 208°. Infrarouge (KBr) 1 660 cm^{-1}. RMN ($CDCl_3$) $1{,}25.10^{-6}$ d (CH_3); $2{,}50\text{-}3{,}10.10^{-6}$ m ($C_{(3)}H$); J = 6,5 Hz; $4{,}05.10^{-6}$ q et $4{,}45.10^{-6}$ q ($C_{(4)}H_2$); $J_{C_{(3)}H, C_{(4)}H_2}$ = 7,5 et 11 Hz; $J_{C_{(4)}H_2}$ = 14 Hz; $8{,}30.10^{-6}$ s (H_6); $8{,}55\text{-}8{,}85.10^{-6}$ m (H_{10}). Ultraviolet (chloroforme) λ_{max} 282 nm, $\log_{10} \varepsilon$ 4,20.

— (III *c*) : Méthyl-4 oxo-2 tétrahydro-2.3.4 pyrimido [2.1-*a*] phtalazine ($C_{12}H_{11}N_3O$), F 174-175°. Infrarouge (KBr) 1 660 cm^{-1}. RMN ($CDCl_3$) $1{,}45.10^{-6}$ d (CH_3); $4{,}45\text{-}4{,}80.10^{-6}$ m ($C_{(4)}H$); J = 7 Hz; $2{,}60.10^{-6}$ q et $3{,}10.10^{-6}$ q ($C_{(3)}H_2$); $J_{C_{(4)}H, C_{(3)}H_2}$ = 3 et 7 Hz; $J_{C_{(3)}H_2}$ = 16 Hz; $8{,}35.10^{-6}$ s (H_6); $8{,}60\text{-}8{,}85.10^{-6}$. Ultraviolet (chloroforme) λ_{max} 282 nm, $\log_{10} \varepsilon$ 4,16.

(*) Séance du 27 mai 1974.

(1) (*a*) G. O. Dudek et G. P. Volpp, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 2697; (*b*) P. H. Stahl, R. Barchet et K. W. Merz, *Arzneinmittel. Forsch.*, 18, 1968, p. 1214; (*c*) S. Nishigaki, K. Ogiwara et F. Yoneda, *J. Heter. Chem.*, 8, 1971, p. 183; (*d*) S. Nishigaki, M. Ichiba, K. Shinomura et F. Yoneda, *J. Heter. Chem.*, 8, 1971, p. 759.

(2) C. F. H. Allen, H. R. Beilfuss, D. M. Burness, G. A. Reynolds, J. F. Tinker et J. A. Van Allan, *J. Org. Chem.*, 24, 1959, p. 779.

(3) (*a*) V. I. Bliznyvkov et V. M. Reznikov, *J. Gen. Chem. U. R. S. S.*, trad. angl., 25, 1955, p. 1735; (*b*) H. Antaki et V. Petrow, *J. Chem. Soc.*, 1951, p. 551.

Département de Chimie organique,
Faculté des Sciences pharmaceutiques et biologiques,
4, avenue de l'Observatoire,
75270 *Paris-Cedex* 06.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Silylation par des hydrogénosilanes, en présence d'un catalyseur au nickel, de dérivés à liaison* N—H : *amides, imides, urée, biuret, amines.* Note (*) de MM. **Marcel Paul** et **Émile Frainnet**, présentée par M. Henri Normant.

Le catalyseur obtenu par action de $HSiR_3$ sur $NiCl_2$ en présence de Et_2S se révèle très efficace pour assurer des silylations variées par $HSiR_3$; ici sont envisagées les silylations d'amides, d'imides, d'amines, ainsi que de l'urée et du biuret.

En dehors des études d'hydrolyse et d'alcoolyse de la liaison Si-H en milieu basique ou acide, de nombreux travaux sont relatifs à la silylation par $HSiR_3$ de dérivés hydroxylés tels que RCOOH, PhOH, H_2O, R_3SiOH, ROH en présence de catalyseurs constitués par des métaux ou par des sels et complexes métalliques [([1]) à ([10])], dans certains cas [([2]), ([3]), ([7]), ([11]) à ([14])] on utilise un catalyseur au nickel, que nous noterons « Ni/SiH », obtenu par réduction de $NiCl_2$ par $HSiR_3$. En ce qui concerne les amides et les imides, peu d'études de leur action sur $HSiR_3$ ont été signalées; avec $ZnCl_2$ comme catalyseur les amides primaires donnent des réactions différentes selon leur degré de substitution ([15]); en présence d'octacarbonyle dicobalt la monosilylation par $HSiR_3$ a été signalée avec l'acétamide ([16]). Dans le cas des amines, des réactions de monosilylation ont aussi été réalisées, d'une part en présence de métaux alcalins, soit à chaud [([1]), ([3]), ([17])] soit à la température ordinaire en présence de HMPT ([18]) et d'autre part en présence de palladium ([19]). Notons que la silylation de *i* $BuNH_2$ n'intervient pas en présence de nickel de Raney ou de Pt–C, Rh–C, Rh–Al_2O_3, Ru–C (à 5 % de métal) ([19]); aucune réaction non plus, n'est observée entre $HSiEt_3$ et Et_2NH en présence d'octacarbonyle dicobalt ([16]).

Nous mentionnons ici diverses réactions de silylation par $HSiR_3$ qui mettent en évidence les très bonnes propriétés catalytiques d'un catalyseur au nickel (que nous noterons « Ni/Et_2S ») obtenu par traitement de $NiCl_2$ par $HSiR_3$ en présence de Et_2S.

Après avoir vérifié qu'en présence de ce catalyseur on peut silyler les dérivés hydroxylés $R'CO_2H$, H_2O, R'_3SiOH, R'OH en $R'CO_2SiR_3$, R_3SiOH, $R'_3SiOSiR_3$ et $R'OSiR_3$, nous avons tout d'abord observé que l'on peut aussi réaliser des réactions de silylation d'amides et d'amines alors que le catalyseur « Ni/SiH » ne nous a guère donné de résultats dans ces cas.

Par action de $HSiR_3$ sur les amides $R'CONH_2$, en présence de catalyseur « Ni/Et_2S », on peut obtenir à volonté, suivant les conditions, avec de très bons rendements, soit un dérivé monosilylé $R'CONHSiR_3$ (I), soit un dérivé disilylé $R'CON(SiR_3)_2$ (II), (I conduisant à II). Les dérivés (II) peuvent servir eux-mêmes à réaliser des silylations [on sait déjà par exemple que $CH_3CON(SiMe_3)_2$, synthétisé par une autre voie ([20]), présente une structure iminoéther ([21]) et s'est révélé être un agent très actif de silylation ([22])].

$$R'CONH_2 \xrightarrow[\text{Cat}^r \text{ « } Ni/Et_2S \text{ »}]{HSiR_3} \underset{\text{(I)}}{R'CONHSiR_3} \xrightarrow[\text{Cat}^r \text{ « } Ni/Et_2S \text{ »}]{HSiR_3} \underset{\text{(II)}}{R'CON(SiR_3)_2}$$

Dans le cas des imides, il intervient avec le phtalimide au maximum une monosylilation alors qu'avec le succinimide nous avons pu obtenir soit une monosilylation, soit,

avec un excès de $HSiEt_3$, une trisilylation qui conduit à un dérivé de structure pyrrolique (III).

$$\begin{array}{l} CH_2-C(=O) \\ \quad | \qquad \quad \rangle NH \\ CH_2-C(=O) \end{array} \xrightarrow[\text{Cat}^r \text{ « Ni/Et}_2\text{S »}]{HSiEt_3 \text{ (excès)}} \begin{array}{l} H-C=C-OSiEt_3 \\ \quad | \qquad \quad \rangle N-SiEt_3 \\ H-C=C-OSiEt_3 \end{array} \quad \text{(III)}$$

Avec les amines primaires et secondaires, on obtient aisément des dérivés monosilylés $R'NH-SiR_3$ et R'_2NSiR_3; avec une amine primaire comme *i* $BuNH_2$ le dérivé disilicié correspondant a pu être obtenu avec certains silanes ($HSiMe_2Ph$ convient, par exemple, contrairement à $HSiEt_3$).

En ce qui concerne l'urée et le biuret, l'action d'un excès de triéthylsilane (quatre moles pour une dans le premier cas, cinq moles pour une dans le second) donne lieu à la formation d'isocyanate de triéthylsilyle ($Et_3SiN=C=O$), de bis-triéthylsilylcarbodiimide ($Et_3SiN=C=NSiEt_3$), et d'un composé dont les caractéristiques physico-chimiques et chimiques correspondent au dérivé trisilicié $(Et_3SiNH)(Et_3SiO)C=N-SiEt_3$.

TABLEAU

Action de $HSiEt_3$ *sur le biuret et l'urée*

Réactif	Produits formés (*) $Et_3SiN=C=O$	$Et_3SiN=C=NSiEt_3$	$Et_3SiNH-C(OSiEt_3)=N-SiEt_3$	Et_6Si_2O
$H_2N-C(=O)-NH-C(=O)-NH_2$...	0,92	0,41	0,54	0,24
$H_2N-C(=O)-NH_2$...........	0,048	0,47	0,52	0,36

(*) Fractions molaires obtenues, ramenées à une mole de produit de départ.

Ces réactions constituent une voie d'accès commode aux bis-trialkylsilylcarbodiimides à partir de composés courants.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — Le catalyseur « Ni/Et_2S » est préparé par chauffage au reflux, durant 20 h, d'un mélange de $HSiR_3$ (0,1 mole), de $NiCl_2$ anhydre (1 g) et d'Et_2S (0,2 g), dans un ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux relié à une colonne à $CaCl_2$; ensuite sont généralement ajoutés 0,1 mole du dérivé de départ et la quantité appropriée de $HSiR_3$. L'ensemble est alors chauffé au reflux, sous atmosphère d'argon jusqu'à cessation du dégagement d'hydrogène. Après décantation du catalyseur, les produits formés sont recueillis par distillation. La structure des dérivés obtenus a été établie par comparaison de leurs caractéristiques avec celles d'échantillons connus lorsque cela était possible, sinon par analyse élémentaire, spectrographies infrarouge, de RMN et de masse ainsi que dans une certaine mesure par voie chimique.

A. Silylation d'amides. — Pour $R'CONHSiR_3$ et $R'CON(SiR_3)_2$, nous donnons dans l'ordre : R'; R; durée de la réaction; Rdt; É ou F; n_D^{20}; d_4^{20}.

1° *Dérivés monosiliciés*, $R'CONHSiR_3$. – En infrarouge présence d'une bande intense vers 1645 cm^{-1}.

Me; Et; 5 h; 89 %. É 90°; 1,4552; 0,909. – Me; R_3 = Et_2 Me; 5 h 30 mn; 85 %; $É_{24}$ 115°; 1, 4494; 0,916. – Et, Et; 5 h; 87 %; $É_2$ 97°; 1,4557; 0,906. – Pr; Et; 6 h; 78 %; $É_3$ 112°; 1,4556; 0,899. – Ph; Et; 6 h; 76 %; $É_1$ 140°; F=44–45°. (Dans ce cas 25 cm^3 de benzène ont été utilisés comme solvant.)

2° *Dérivés disiliciés*, $R'CON(SiR_3)_2$. – En infrarouge présence d'une bande intense vers 1690 cm^{-1}.

Me; Et; 12 h; 85 %; $É_{0,8}$ 95°; 1,4524; 0,869. – Me; R_3 = Et_2Me; 4 h; 72 %; $É_{24}$ 123°; 1,4435; 0,862. – Et; Et; 10 h; 89 %; $É_1$ 107°; 1,4532; 0,874. – Pr; Et; 14 h; 74 %; $É_1$ 125°; 1,4544; 0,887. – *n*-Bu; Et; 15 h; 88 %; $É_3$ 135°; 1,4550; 0,870. – Ph; Et; 18 h; 82 % $É_2$ 160°; 1,4978; 0,950.

B. Silylation d'amines.

1° *Monosilylamines*, $R'R''NSiR_3$ (l'amine est ajoutée lentement au mélange hydrogénosilane-catalyseur). – Nous indiquons dans l'ordre; R'; R''; R; durée de la réaction; Rdt; É; n_D^{20}; d_4^{20}.

Et, Et, Et; 7 h; 77 %; $É_{24}$ 94°; 1,4410; 0,817. – Pr; Pr; Et; 5 h; 93 %; $É_{24}$ 119°; 1,4452; 0,824. – *i*-Pr; H; Et; 6 h; 71 %; $É_{24}$ 78°; 1,4295; 0,795. – *i*-Bu; H; Et; 21 h; 65 %; $É_{24}$ 94°; 1,4343; 0,796. – Ph_2CH; H; Et; 2,5 h; 89 %; $É_{0,7}$ 163°; 1,5416; 0,978. – Ph; H; Et; 2 h; 94 %; $É_1$ 88; 1,5216; 0,933. – N-triéthylsilylpyrrole; 24 h; 80 %; $É_{24}$ 106°, 1,4775.

2° *Disilylamine* $Me_2CH-CH_2-N(SiMe_2Ph)_2$. – Isobutylamine (0,1 mole), $HSiMe_2Ph$ (0,2 mole); reflux 17 h; Rdt 70 %; $É_2$ 162°; n_D^{20} = 1,5350; d_4^{20} = 0,980.

C. Silylation d'imides.

1° *Monotriéthylsilylimides*. – Nous donnons dans l'ordre; imide de départ (0,1mole;) quantité de $HSiEt_3$; durée de la réaction; dérivé obtenu; Rdt; É; n_D^{20}; d_4^{20}.

Succinimide; 0,1 mole; 18 h; triéthylsilylsuccinimide; 85 %; $É_{0,9}$ 113°; 1,4822; 1,03. – Phtalimide; 0,2 mole; 20 h; triéthylsilylphtalimide; 88 %; $É_1$ 180°; 1,5260; 1,062.

2° N-*triéthylsilylbistriéthylsiloxy*-2,5 *pyrrole*. – Succinimide (0,1 mole); $HSiEt_3$ (0,3 mole); durée de la réaction 22 h 30 mn; Rdt 83 %; $É_{0,5}$ 165°; n_D^{20} 1,4812; d_4^{20} = 0,949. En RMN (appareil « Varian A 60 »; solvant; CCl_4+TMS) δ (H-pyrroliques) $4,76.10^{-6}$ (singulet).

D. Action du triéthylsilane sur l'urée et le biuret. — Nous notons dans l'ordre, la quantité d'urée ou de biuret utilisée; celle de $HSiEt_3$; la durée de la réaction; le volume d'hydrogène dégagé; les produits obtenus et certaines de leurs caractéristiques. Les masses moléculaires, M, ont été déterminées par spectrographie de masse.

1° *Biuret* : 0,05 mole; $HSiEt_3$; 0,3 mole; 12 h; 4 000 cm^3.

$Et_3SiN=C=O$: 7,2 g (0,0459 mole); $É_{24}$ 65°; n_D^{20} 1,4304; ν (N=C=O) 2 260 cm^{-1}; M = 157. – Et_6Si_2O : 3 g (0,0123 mole); $É_{0,3}$ 75°; n_D^{20}1,4340. – $Et_3SiN=C=NSiEt_3$: 5,5 g (0,0204 mole); $É_1$ 107°; n_D^{20} 1,4602; ν (N=C=N) 2 192 cm^{-1}; M = 270. – $(Et_3SiNH)(Et_3SiO)C=NSiEt_3$; 11 g (0,027 mole); $É_1$ 150°C; solide; M = 402, fragmen-

tation conforme en spectrographie de masse; 46 protons (vérifié par RMN); ν (C=N) 1 660 cm^{-1}; ν (NH) 3 430 cm^{-1}; par méthanolyse passage à $CO(NH_2)_2$ et à $MeOSiEt_3$.

2° *Urée* : 0,066 mole; $HSiEt_3$: 0,3 mole; 2 950 cm^3. $Et_3SiN=C=O$: 0,5 g (0,0032 mole). — Et_6Si_2O : 6 g (0,024 mole). — $Et_3SiN=C=NSiEt_3$: 8,5 g (0,0314 mole). — $(Et_3SiNH)(Et_3SiO)C=NSiEt_3$: 14,1 g (0,035 mole).

(*) Séance du 27 mai 1974.

(1) C. Eaborn, *Organosilicon Compounds*, Butterworths Scientific Publications, London, 1960.

(2) V. Bazant, V. Chvalovsky et J. Rathousky, *Organosilicon Compounds*, Publishing House of the Czechoslovak Academy of Sciences, Prague, 1965.

(3) E. Wiberg et E. Amberger, *Hydrides of the elements of main groups* I-IV, Elsevier Publishing Company Amsterdam, 1971.

(4) E. Y. Lukevits et M. G. Voronkov, *Organic Insertion Reactions of Group* IV *Elements*, Consultants Bureau, New York, 1966.

(5) G. Petterson, *Acta Chem. Scand.*, 18, 1964, p. 1309.

(6) G. H. Barnes Jr et N. E. Daughenbaugh, *J. Org. Chem.*, 31, 1966, p. 885.

(7) Yu. I. Khudobin, N. P. Kharitonov et P. A. Vasil'eva, Brevet Russe, 185 922, 12 septembre 1966; *C. A.*, 66, 1967, 115794 *s*.

(8) V. P. Mileshkevich, A. A. Ignat'ev, A. V. Karlin, *Zh. Obshch. Khim.*, 40, 1970, p. 1173.

(9) R. J. P. Corriu et J. J. E. Moreau, *J. Chem. Soc.*, Chem. Comm., 1973, p. 38.

(10) M. Deneux, J. C. Akhrem, D. V. Avetissian, E. I. Myossov et M. E. Vol'pin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1973, p. 2638.

(11) N. F. Orlov, R. A. Bogatkin, Z. I. Sergeeva et M. G. Voronkov, *J. Gen. Chem. U. S. S. R.*, 33, 1963, p. 1880.

(12) N. F. Orlov et L. N. Slesar, *J. Gen. Chem. U. S. S. R.*, 36, 1963, p. 1093.

(13) N. F. Orlov, L. N. Slesar, V. P. Mileshkevich, V. P. Belokrinitskii, *Khim. Prakt. Primen Kremniorg. Soedin Tr. Sovesch*, 1966, p. 41; *C. A.*, 72, 1970, 42478 *d*.

(14) I. I. Lapkin, T. N. Povarnitsyna, T. Yu. Subocheva, *Zh. Obshch. Khim.*, 42, 1972, p. 399.

(15) R. Calas, É. Frainnet et A. Bazouin, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2357; É. Frainnet, A. Bazouin et R. Calas, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1304; A. Bazouin, *Thèse Doctorat ès Sciences Physiques*, Bordeaux, 1965.

(16) A. J. Chalk, *J. Chem. Soc.* D, Chem. Comm., 14, 1970, p. 847.

(17) N. S. Nametkin, V. N. Perchenko et L. G. Balatova, *Dokl. Akad. Nauk S. S. S. R.*, 158, 1964, p. 660.

(18) H. Normant, Th. Cuvigny, J. Normant et B. Angelo, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 3446.

(19) L. H. Sommer et J. D. Citron, *J. Org. Chem.*, 32, 1967, p. 2470.

(20) L. Birkofer, A. Ritter et W. Giessler, *Angew. Chem.*, 75, 1963, p. 93.

(21) C. H. Yoder et D. Bonelli, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, 8, 1972, p. 1027.

(22) J. F. Klebbe, H. Finkbeiner et D. M. White, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 3390.

Laboratoire de Chimie organique
et Laboratoire associé au C. N. R. S. n° 35,
Université de Bordeaux I,
351, *cours de la Libération,*
33405 *Talence.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Chlorhydrines α-éthyléniques primaires tertiaires et amines aromatiques : influence de quelques paramètres réactionnels sur les résultats des condensations.* Note (*) de MM. **Jean Sauleau, Hervé Bouget** et **Jean Huet**, présentée par M. Henri Normant.

Trois types d'amino-alcools peuvent être obtenus par action d'amines aromatiques sur des chlorhydrines primaire-tertiaires α-éthyléniques. On étudie l'influence de quelques paramètres sur les pourcentages respectifs des trois isomères.

On envisage l'action d'amines aromatiques sur les chlorhydrines α-éthyléniques du type $Cl-CH_2-C(CH_3)(OH)-C(R)=CHR'$. Les réactions sont suivies en chromatographie en phase gazeuse et on montre qu'il y a, dans tous les cas, passage par l'époxyde correspondant. Celui-ci subit l'attaque nucléophile de l'amine et conduit, non pas à un seul amino-alcool [1], mais au mélange de trois amino-alcools isomères notés A_{III}, A_I, A_t. En série propénylique ($R = H$, $R' = CH_3$), on met également en évidence la formation d'imines éthyléniques, résultat de la condensation de l'amine et du méthyl-2 pentène-2 al provenant d'une isomérisation de l'époxyde au sein du milieu réactionnel (tableau I).

TABLEAU I

$$Z-C_6H_4-NH_2 + Cl-CH_2-C(CH_3)(OH)-C(R)=CH-R' \longrightarrow \begin{cases} HO-CH_2-C(CH_3)(NH-\phi-Z)-C(R)=CH-R' & A_I \\ Z-\phi-NH-CH_2-C(CH_3)(OH)-C(R)=CH-R' & A_{III} \\ HO-CH_2-C(CH_3)=C(R)-CH(NH-\phi-Z)-R' & A_t \\ Z-\phi-N=CH-C(CH_3)=C(R)-CH_2-R' & \text{Imine} \end{cases}$$

Les pourcentages relatifs des trois amino-alcools et, éventuellement des imines, sont déterminés en RMN sur les produits bruts débarrassés du solvant, de l'amine résiduelle et d'éventuels polymères. L'attribution des signaux RMN de chaque composant des mélanges bruts est réalisée par synthèse univoque de quelques imines et par isolement en chromatographie sur plaque de quelques espèces pures de chaque type d'amino-alcool dont la nature a été vérifiée en spectrographie de masse.

Toutes les réactions sont effectuées par chauffage à reflux des amines et des chlorhydrines (ou époxydes) au sein de différents solvants en présence de $NaHCO_3$ selon la technique de Campbell [2]. Les résultats des condensations dépendent du reste éthylénique, du solvant, de l'amine et de l'utilisation éventuelle d'amine sodée.

A. Influence de l'amine et du reste ethylenique. — Tous les essais sont effectués dans l'éthanol à 50 %.

1° *Cas des amines* $Z-C_6H_4-NH_2$. — Pour chaque expérience, on indique dans le tableau II le rendement global de la réaction (amino-alcool + imine éventuelle), le temps nécessaire à son obtention (détermination effectuée par C. P. G. sur le mélange réactionnel), ainsi que les pourcentages relatifs des trois amino-alcools isomères. Les imines n'ont été caractérisées qu'en série propénylique et ne représentent qu'environ 10 % du mélange brut.

Tableau II

	(H)>C=C<(H)(H)					(CH$_3$)>C=C<(H)(H)					(H)>C=C<(CH$_3$)(H)				(H)>C=C<(H)(CH$_3$)			
Z :	NO_2	Cl	H	Me	OMe	NO_2	Cl	H	Me	OMe	Cl	H	Me	OMe	Cl	H	Me	OMe
Rendement (% *global*) :	40	68	79	78	74	40	70	62	63	77	61	57	68	68	60	70	63	73
Reflux (h) :	48	7	7	7	13	40	26	18	13	18	7	20	10	10	6	20	4	20
A_I (% *relatif*) :	80	63	60	55	55	80	67	60	50	50	78	84	86	83	88	90	95	94
A_{III} (% *relatif*) :	20	37	40	45	45	20	33	40	50	50	11	10	14	17	5	4	5	6
A_t (% *relatif*) :	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	11	6	–	–	7	6	–	–

L'examen de ce tableau montre que :

a. L'amino-alcool A_I est prépondérant dans tous les mélanges.

b. Le pourcentage relatif de A_{III} augmente avec la basicité de l'amine (Z : pKa; NO_2 : 0,99; Cl : 3,82; H : 4,59; Me : 5,09; MeO : 5,28) ([3]).

c. Les chlorhydrines propényliques *cis* et *trans* séparées par distillation dans une colonne à bande tournante se distinguent nettement de leurs homologues isopropénylique et vinylique : dans tous les cas, on observe une diminution du taux relatif de A_{III} et la formation d'imines.

2° *Cas de la* N-*méthyl aniline* (pKa : 4,85) ([3]). — L'utilisation d'une amine secondaire permet d'estimer l'influence de l'encombrement du nucléophile. Quelques résultats sont rassemblés dans le tableau III qui indique pour chaque réaction le rendement global, la durée et les pourcentages relatifs des trois isomères A_I, A_{III}, A_t.

L'encombrement de l'amine oriente la réaction vers la formation de A_{III} en séries vinylique et isopropénylique. On observe essentiellement une augmentation de l'amino-alcool A_t dans le cas des chlorhydrines propényliques.

TABLEAU III

	$H_2C=CH_2$ (H, H / H, H)	CH_3, H / H, H	H, CH_3 / H, H	H, H / H, CH_3
Rdt (% global)....	67	45	50	46
Reflux (h)........	15	18	17	13
A_I (% relatif)......	43	30	50	70
A_{III} (% relatif).....	57	70	17	5
A_t (% relatif)......	–	–	33	25

B. INFLUENCE DU SOLVANT. — *a.* La condensation de l'aniline et de la chlorhydrine à reste vinyle $Cl-CH_2-C(OH)(CH_3)-CH=CH_2$, effectuée dans quelques solvants protiques ou aprotiques polaires additionnés d'eau, conduit aux résultats suivants en ce qui concerne les pourcentages relatifs des amino-alcools A_{III} et A_I obtenus (tableau IV).

TABLEAU IV

Solvant Concentration (v) de la solution aqueuse	MeOH (50 %)	EtOH (50 %)	HMPT (80 %)	CH_3CN (80 %)	DMF (80 %)	DMSO (80 %)
A_I (% relatif).....	60	60	45	45	40	37
A_{III} (% relatif)....	40	40	55	55	60	63

Les solvants aprotiques polaires, dans ces conditions, favorisent donc la formation de A_{III} par rapport à ce que l'on observe dans les solutions hydroalcooliques. En aucun cas, on ne met en évidence d'alcool transposé A_t.

Pour un de ces solvants aprotiques polaires (DMSO), l'influence de la teneur en eau est déterminée (tableau V).

TABLEAU V

DMSO Concentration (v) de la solution aqueuse	100 %	80 %	50 %	20 %
A_I (% relatif).......	18	37	55	60
A_{III} (% relatif)......	82	63	45	40

– Lorsque la réaction est effectuée dans le DMSO pur, on observe des traces de A_t.

– La concentration en eau (éthanol 50 % ou 95 %) d'un solvant protique ne modifie pas les résultats.

b. Les condensations d'amines $Z-C_6H_4-NH_2$ (Z = Cl, H, CH_3, OCH_3) et de la même chlorhydrine à reste vinyle, au sein du DMSO à 80 % montrent une augmentation importante (environ 50 %) du taux relatif de A_{III} par rapport aux pourcentages indiqués dans le tableau II.

C. Utilisation de l'aniline sodée. — L'ensemble des résultats précédents et de ceux déjà décrits [1] dans les cas des amines aliphatiques conduit à remplacer l'aniline par son dérivé sodé, plus nucléophile. Avec les divers solvants (C_6H_6, éther-benzène 2/1, HMPT) et quel que soit le reste éthylénique de la chlorhydrine, le taux d'alcool tertiaire A_{III} est très largement supérieur à ceux déjà observés (tableau II). L'utilisation d'un équivalent de ΦNHNa au sein du benzène, donne un médiocre rendement global (22 %); par contre, l'emploi de deux équivalents le porte à 88 %.

Cette remarque, ainsi que les expériences parallèles effectuées soit sur la chlorhydrine $Cl-CH_2-C(OH)(CH_3)-CH=CH_2$, soit sur l'époxyde correspondant, au sein de différents solvants, permettent de penser que la substitution directe de l'halogène par l'amine n'a pas lieu. Seul l'emploi d'un excès d'aniline sodée au sein du HMPT [4] conduit à la formation exclusive de l'alcool tertiaire A_{III} avec d'excellents rendements.

Les divers résultats exposés ci-dessus montrent l'existence de trois pôles d'attaques sur les époxydes α-éthyléniques : les deux carbones du cycles oxiranne et le carbone éthylénique β. A propos de ce dernier site, il est nécessaire de préciser que son existence a été démontrée avec $Cl-CH_2-C(OH)(CH_3)-CH=CH-CH_3$ (*trans*) et l'aniline au sein du DMSO; par contre, il existe pour les composés A_I dérivés des anilines N substituées des possibilités de transpositions de A_I vers A_t dans le milieu réactionnel.

(*) Séance du 5 juin 1974.

(1) J. Huet, H. Bouget et J. Sauleau, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 430.
(2) K. N. Campbell et B. K. Campbell, *Proc. Ind. Acad. Sc.*, 49, 1939, p. 101.
(3) P. A. S. Smith, *The chemistry of open chain organic Nitrogen Compounds*, W. A. Benjamin, New York, I, 1965, p. 89.
(4) H. Normant et T. Cuvigny, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 1866.

Laboratoire de Chimie pharmaceutique,
U. E. R. Médicales et Pharmaceutiques,
boulevard du Professeur-Léon-Bernard,
35043 *Rennes-Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Utilisation d'α, α-dimorpholino toluènes et d'ω, ω-dimorpholino acétophénones pour la synthèse d'acétals. Préparation d'ω-hydroxy, ω-morpholino acétophénones.* Note (*) de Mme **Denise Papillon-Jegou**, MM. **Bernard Bariou** et **Michel Kerfanto**, présentée par M. Henri Normant.

Les α, α-dimorpholino toluènes et ω, ω-dimorpholino acétophénones conduisent aux acétals correspondants par condensation d'alcools en présence d'un excès de HCl.

Dans le cas des ω, ω-dimorpholino acétophénones, l'utilisation de 1 mole de HCl pour 1 mole de dérivé morpholiné permet d'obtenir des ω-hydroxy, ω-morpholino acétophénones.

Les composés gem-dimorpholinés peuvent être considérés dans certaines conditions comme des aldéhydes potentiels et être utilisés comme tels dans des condensations en milieu acide [(1), (2), (3)]. Cette Note est consacrée à leur action sur les alcools en milieu chlorhydrique; on obtient ainsi les acétals conformément à la réaction

$$R'CH\left(N\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CH_2-CH_2\end{matrix}O\right)_2 + 2\,ROH + 2\,HCl \longrightarrow R'CH\begin{matrix}OR\\OR\end{matrix} + 2Cl^-\,H_2^+N\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CH_2-CH_2\end{matrix}O$$

avec, dans le cas présent :

$$R' = X-C_6H_4- \quad \text{et} \quad X-C_6H_4-CO-$$

$$\text{et } R = -CH_3,\ -C_2H_5,\ -nC_3H_7,\ -iC_3H_7,\ -nC_4H_9$$

A. Acétals du type

$$X-C_6H_4-CH\begin{matrix}OR\\OR\end{matrix}$$

On dissout 0,05 mole de dérivé morpholiné dans 3,6 moles d'alcool anhydre. Après barbotage d'un excès de HCl gazeux, le milieu réactionnel est abandonné à température ambiante sur de la drièrite pendant 3 à 5 jours. L'excès d'acide est ensuite neutralisé par de la morpholine, le chlorure de morpholinium formé est filtré et la majeure partie du solvant est évaporée sous vide. La solution restante est alors versée dans de l'eau froide, et la phase organique est extraite à l'éther puis séchée sur sulfate de sodium; l'acétal est recueilli par distillation après évaporation de l'éther.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau I.

TABLEAU I (*)

X—C6H4—CH(OR)2

X	R	E (°C) Trouvé	E (°C) Littérature	Rdt (%) Trouvé	Rdt (%) Littérature	δ (CH) (10^{-6})
NO_2 (**)	$—CH_3$	$108\text{-}109/_1$	$142\text{-}144/_6$ (4)	60	70 (6)	5,42
	$—C_2H_5$	$118/_2$	$152\text{-}155/_8$ (5)	64	69 (5)	5,52
	$—n\text{-}C_3H_7$	$118\text{-}119/_{0,4}$	–	66	–	5,52
	$—i\text{-}C_3H_7$	$166\text{-}167/_3$	–	63	–	5,52
	$—n\text{-}C_4H_9$	$166/_3$	–	80	–	5,50
Cl	$—CH_3$	$105/_5$	$125\text{-}126/_{35}$ (7)	91	88 (7)	5,25
	$—C_2H_5$	$115/_7$	$108/_3$ (8)	79	–	5,37
	$—n\text{-}C_3H_7$	$106\text{-}108/_2$	–	87	–	5,45
	$—i\text{-}C_3H_7$	$122\text{-}124/_3$	–	67	–	5,42
	$—n\text{-}C_4H_9$	$126/_2$	–	89	–	5,37

(*) Les spectres de RMN ont été effectués avec un appareil « Jeol » J. N. M. C 60 H; le tétrachlorure de carbone est utilisé comme solvant et le tétraméthylsilane comme référence interne.

(**) X = NO_2 : le dérivé dimorpholiné utilisé est un produit brut contenant du bromure de morpholinium.

B. ACÉTALS DU TYPE

X—C6H4—CO—CH(OR)2

On dissout 0,05 mole (X = Cl et CH_3) ou 0,1 mole (X = H) de dérivé morpholiné dans un excès d'alcool commercial contenant environ 1, 2 fois la quantité théorique de HCl. Le mélange est porté à reflux pendant une heure; après neutralisation à la morpholine, l'extraction est faite de la même façon que pour les acétals des benzaldéhydes.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau II.

C. SYNTHÈSE D'ω-HYDROXY ω-MORPHOLINO ACÉTOPHÉNONES. — Lorsque la quantité d'acide chlorhydrique utilisée est insuffisante (inférieure à la quantité stœchiométrique), il est possible d'isoler le composé solide

X—C6H4—CO—CH (OH)—N(CH2—CH2)2O

Ce produit peut être préparé, à partir de l'ω, ω-dimorpholino acétophénone, de la façon suivante : on dissout le composé gem-diaminé dans de l'éthanol absolu et on ajoute goutte à goutte une solution d'acide chlorhydrique de façon à arriver à la demi-neutralisation. Après évaporation de la majeure partie du solvant, reprise par l'eau, extraction de la phase organique par l'éther et séchage sur sulfate de sodium, l'éther est évaporé et le résidu est filtré sur büchner, lavé avec un mélange d'hexane et d'éther, puis séché au dessiccateur.

TABLEAU II (*)

X—C₆H₄—CO—CH(OR)(OR)

X	R	E (°C) Trouvé	E (°C) Littérature	Rdt (%) Trouvé	Rdt (%) Littérature	ν (C=O) (cm^{-1})	δ (CH) (10^{-6})
H	—CH_3	87-88/$_1$	85-86/$_{0,25}$ (9)	75	73 (10)	1 690-1 700	4,86
	—C_2H_5	88-92/$_{04}$	135-136/$_{12}$ (11)	65	–	1 685-1 700	4,90
(**)	—n-C_3H_7	115-116/$_{0,7}$	–	76	–	1 690-1 700	4,85
	—i-C_3H_7	116-119/$_2$	signalé (12)	44	–	1 690-1 700	4,87
	—n-C_4H_9	125-138/$_{0,5}$	–	75	–	1 690-1 700	4,90
CH_3	—CH_3	108-113/$_1$	signalé (10)	73	–	1 690	4,75
	—C_2H_5	107/$_{0,6}$	–	67	–	1 685	4,82
	—n-C_3H_7	113-117/$_{0,2}$	–	72	–	1 685	4,86
	—i-C_3H_7	120-122/$_1$	–	50	–	1 685	4,75
	—n-C_4H_9	125-132/$_{0,2}$	–	71	–	1 690	4,75
Cl	—CH_3	90- 93/$_{0,2}$	signalé (10)	67	–	1 690	4,70
	—C_2H_5	116-117/$_{0,6}$	–	58	–	1 690	5,07
	—n-C_3H_7	103-115/$_{0,1}$	–	66	–	1 690	4,77
	—i-C_3H_7	115-122/$_1$	–	30	–	1 690	4,82
	—n-C_4H_9	140-146/$_{0,4}$	–	60	–	1 690	4,75

(*) Les spectres infrarouges ont été réalisés à l'aide d'un appareil « Perkin Elmer » modèle 257, sans solvant, entre lames de KBr et les spectres de RMN comme au tableau précédent.
(**) Milieu réactionnel porté à 50-60°C pendant 2 h.

TABLEAU III (*)

X—C₆H₄—CO—CH(OH)—N(CH₂—CH₂)₂O

X	F (°C)	Rdt (%) A partir du dérivé dimorpholiné	Rdt (%) A partir d'aldéhyde	ν (C=O) (cm^{-1})	ν (OH) (cm^{-1})	δ (CH) (10^{-6})
—H	84	54	95	1 680-1 685	3 400-3 410	5,25 (CCl_4)
—CH_3	107-108	76	98	1 680-1 685	3 410-3 420	5,22 ($CDCl_3$)
—Cl	128	63	94	1 685	3 420-3 440	5,20 (CCl_4)

(*) Spectres infrarouges tracés dans le nujol.
A notre connaissance, ces produits ne sont pas signalés dans la littérature.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau III; dans ce tableau nous avons aussi fait figurer le rendement d'une préparation à partir du phénylglyoxal (addition de morpholine sur l'aldéhyde anhydre dans un solvant anhydre, à température ambiante, puis évaporation du solvant).

(*) Séance du 5 juin 1974.

(1) M. Kerfanto, *Thèse*, série B, n° 29, Rennes, 1962.
(2) D. Papillon-Jegou, *Thèse*, série B, n° 116, Rennes, 1971.
(3) Y. Le Floc'h, *Thèse*, série B, n° 29, Rennes, 1970.
(4) J. N. Zaganiaris, *Chem. Ber.*, 71 B, 1938, p. 2002.
(5) A. C. G. Opferman, Brevet Anglais, 706.561, 31 mars 1954.
(6) E. Fischer et B. Giebe, *Chem. Ber.*, 30, 1897, p. 3057.
(7) R. L. Huang et K. L. Lee, *J. Amer. Chem. Soc.*, Suppl. 1964, p. 5963.
(8) J. Klein et A. Y. Meyer, *J. Org. Chem.*, 29 (5), 1964, p. 1035.
(9) K. R. Henery-Logan et T. L. Fridinger, *Chem. Comm.*, 1968 (3), p. 130.
(10) D. W. Griffiths et C. D. Gutsche, *J. Org. Chem.*, 36 (15), 1971, p. 2184.
(11) R. Dulou et D. Savostianoff, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 564.
(12) T. L. Moore, Brevet U. S. 3, 409, 674, 5 novembre 1968.

École Nationale Supérieure de Chimie de Rennes,
avenue du Général-Leclerc,
35000 *Rennes-Beaulieu.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sila-, germa- et stannaphospholannes.* Note (*) de MM. **Claude Couret, Jean Escudié, Jacques Satgé** et **Guy Redoulès**, présentée par M. Henri Normant.

Les sila-, germa- et stannaphospholannes sont synthétisés par action des dérivés dilithiés des phosphines secondaires : $R'PLi_2$ sur les dichlorures métallés

$$R_2 (Cl) MCH_2CH (R'') CH_2Cl \ (M = Si, Ge, Sn).$$

Les absorptions infrarouges caractéristiques des liaisons métal-phosphore intracycliques sont attribuées. L'étude de RMN ^1H a permis de mettre en évidence des germaphospholannes diastéréoisomères à germanium et phosphore chiraux et la diastéréotopie des méthyles liés au germanium dans le cas des diméthyl-germaphospholannes. Les déplacements chimiques $\delta^{31}P$ confirment, dans les séries de métal-phospholannes isologues, l'échelle d'électronégativité généralement admise pour les éléments du groupe (IV *b*).

Dans le cadre de l'étude des silyl-, germyl- et stannylphosphines entreprise dans notre laboratoire [(1), (2)], nous abordons le domaine des métal IV_b-phosphines cycliques du type

```
        R'
        |
      /-P-\
  R2M       |     (M = Si, Ge, Sn)
      \_ /  \R''
```

qui constituent les premiers hétérocycles à enchaînement $métal_{IV_b}$-phosphore-carbone.

Les métal (IV $_b$)-phospholannes sont difficilement accessibles par les méthodes d'hétérocyclisation classiques en chimie organométallique telles que l'addition intramoléculaire $M-H/C=C$ à partir des hydrométalphosphines allyliques $R_2M(H)-P(R)-CH_2-CH=CH_2$ ou la déshydrohalogénation intramoléculaire des phosphines chlorométallées $R_2M(Cl)-CH_2-CH_2-CH_2-P(H)-R'$.

Par contre ces métal -(IV $_b$) phospholannes sont préparés avec de bons rendements par action des dichlorures métallés $R_2 (Cl) M-CH_2-CH (R'') CH_2-Cl$ sur les alcoyl-ou arylphosphures de lithium $R'PLi_2$.

Les dichlorures siliciés $Me_2 (Cl) SiCH_2CH (R'') CH_2Cl$ ($R'' = H, Me$) ont été obtenus par la méthode de Speier et coll. (3) les dichlorures germaniés $R_2 (Cl) GeCH_2CH_2CH_2Cl$ (R = Me, Et, ou Ph) ont été préparés suivant la méthode décrite par Massol dans le cas du dérivé diéthylé (4).

Les dichlorures stanniques ne peuvent être obtenus par les voies précédentes; en effet le diméthylchlorostannane $Me_2Sn (H) Cl$ réduit le chlorure d'allyle avec formation de propène et de diméthyldichlorostannane (5).

TABLEAU I

	É (°C)	RMN ^1H (solvant CD_3COCD_3; ref. int. TMS) δMe_1 $(10)^{-6}$	J (P—Me_1) (Hz)	δMe_2 (10^{-6})	J (P—Me_2) (Hz)	Δδ (10^{-1})	$\Delta\delta_{calc}$ ([11]) (10^{-6})	δ^{31} P.10^{-6} réf. ext. H_3PO_4
I Me_2Si (P–Ph)	79-80/$_{0,3}$	−0,14 (d)	1,7	0,34 (d)	7,5	0,48	0,47	93
II Me_2Si (P*–Ph; C*, H, Me)	92/$_{0,4}$	−0,13 (d)	1,7	0,37 (d)	7,5	0,50	0,47	–
III Me_2Si (P*–Ph; C*, Me, H)		0,03 (d)	1,7	0,34 (d)	7,5	0,37	0,47 (***)	– –
IV Me_2Ge (P–Ph)	92/$_{0,04}$	0,05 (d)	1,75	0,50 (d)	5,25	0,45	0,48	88
V Me_2Ge (P–Bu)	60/$_{0,15}$	0,32 (d) (*)	1,5	0,38 (d) (*)	4,8	0,06	–	107
VI Ph, Me Ge* (P*–Ph)	132/$_{0,04}$	0,25 (d)	1,7	–	–	0,51	0,45	83
VII Me, Ph Ge* (P*–Ph)		–	–	0,76 (d)	5,4			88
VIII Et_2 Ge (P–Ph)	125/$_{0,035}$	–	–	–	–	–	–	91
IX Me_2Sn (P–Ph)	112/$_{0,2}$	0,02 (d) (**)	1,5	0,42 (d) (**)	2,25	0,40	0,46	89

LÉGENDE DU TABLEAU I

Les microanalyses de ces dérivés sont satisfaisantes : (*) Solvant C_6D_6. (**) Sans solvant. (***) L'écart entre les valeurs mesurée et calculée peut s'expliquer dans ce cas par la difficulté d'apprécier sur les modèles moléculaires la déformation du cycle due à la très forte interaction diaxiale 1-3 (Me—Ph).

Nous avons utilisé une méthode sensiblement analogue à celle mise au point par Gielen et Topart pour la synthèse des dichlorures stanniques du type

$$R_2(Cl)Sn(CH_2)_nC(R')(R'')Cl$$ [6].

Signalons que le diméthyl-chlorostannyl-1, chloro-3, propane $Me_2(Cl)Sn(CH_2)_3Cl$, obtenu comme suit, n'a jamais été décrit :

$$Me_2(Ph)SnH + CH_2{=}CH-CH_2OH \xrightarrow[80°]{AIBN} Me_2(Ph)Sn(CH_2)_3OH$$

$$\xrightarrow[CCl_4]{HCl} Me_2(Cl)Sn(CH_2)_3OH \xrightarrow[CCl_4]{Ph_3P} Me_2(Cl)Sn(CH_2)_3Cl$$

Les alcoyl- et arylphosphures de lithium $R'PLi_2$ sont préparés par action du butyllithium sur la phosphine primaire $R'PH_2$ en milieu tétrahydrofuranne. L'addition du dichlorure métallé, effectuée à grande dilution (pentane), afin de limiter les réactions intermoléculaires, permet d'atteindre des rendements élevés (de 60 à 80 %) en métalphospholannes :

$$R_2(Cl)MCH_2CH(R'')CH_2Cl + R'PLi_2 \xrightarrow{pentane} R_2M\overbrace{\quad}^{P(R')}\!\!\text{—}CH(R'')\text{ (cycle)} + 2\,LiCl$$

Les phospholannes métalliques isolés par cette méthode sont consignés dans le tableau I ci-après.

ÉTUDE PSECTRALE INFRAROUGE. — Si les métal(IV *b*)-phosphines du type $R_3MRP'_2$ de symétrie C_s possèdent une seule vibration de valence, les métalphosphines cycliques à 4 et 6 chaînons $(R_2MPPh)_n$ (n = 2,3; M = Si, Ge, Sn), à liaison P—M—P [[7] à [10]], présentent plusieurs vibrations du squelette [10].

Dans le cas des métal (IV $_b$)-phospholannes, les bandes situées dans la région de 260 à 400 cm^{-1}, qui disparaissent après clivage de la liaison métal-phosphore, semblent pouvoir être attribuées aux vibrations de la liaison M—P intracyclique.

Ces résultats sont rassemblés dans le tableau II.

TABLEAU II

Métalphospholanne	Vibrations M—P intracycliques				
(I)	438 (F)	395 (m)	363 (F)	310 (m)	-
(IV)	364 (F)	343 (F)	315 (f)	285 (m)	277 (F)
(V)	380 (F)	325 (f)	313 (f)	291 (f)	277 (m)
(VI) et (VII)	370 (m)	350 (m)	313 (F)	291 (m)	268 (F)
(VIII)	363 (F)	338 (m)	310 (m)	294 (m)	270 (f)
(IX)	335 (F)	-	283 (f)	270 (m)	261 (m)

ÉTUDE DE RMN DES SILA-, GERMA- ET STANNAPHOSPHOLANNES. — Nous avons réalisé les spectres de RMN ^{1}H et ^{31}P des métal (IV_b)-phospholannes isolés.

RÉSONANCE DU PROTON. — L'étude de RMN des méthyl (sila-, germa- et stanna) phospholannes (I, II, III, IV, VI, VII, IX) et en particulier celle des diastéréoisomères du méthyl-phénylgerma-2, phényl-1, phospholanne (VI et VII) permet de préciser l'influence du substituant lié au phosphore sur le déplacement chimique des méthyles liés au métal.

Le méthyle (Me_1) situé du même côté que le substituant lié au phosphore par rapport au plan moyen du cycle résonne toujours à champ plus fort (*cf.* tableau I).

La différence de glissement chimique entre les deux méthyles diastéréotopes, particulièrement sensible dans les phénylphospholannes ($0,37 \leqq \Delta\delta \leqq 0,51 . 10^{-6}$), s'explique par les positions relatives de ces groupements par rapport à la paire libre du phosphore et surtout par l'effet d'anisotropie magnétique du noyau phényle.

Les valeurs expérimentales sont en bon accord avec les valeurs théoriques calculées à l'aide des tables d'effets π de Johnson et Bovey ([11]) (*cf.* tableau I).

RÉSONANCE DU PHOSPHORE. — Nous avons normalement observé un déblindage net du phosphore lorsque cet atome est lié à un phényle (I, IV, VI, VII, IX). Il convient de remarquer aussi que la RMN du ^{31}P distingue parfaitement les diastéréoisomères du méthyl-phénylgerma-2, phényl-1, phospholanne (VI et VII).

Signalons enfin que les déplacements chimiques des sila-, germa- et stannaphospholannes isologues (I, IV, IX) confirment l'échelle d'électronégativité généralement admise dans le groupe (IV_b) [([12]), ([13])] : Si < Sn < Ge < C.

(*) Séance du 5 juin 1974.

([1]) M. LESBRE, P. MAZEROLLES et J. SATGÉ, *The Organic Compounds of Germanium*, Wiley, Interscience, New York, N. Y., 1971.

([2]) C. COURET, *Thèse*, Toulouse, 1973.

([3]) J. L. SPEIER, J. A. WEBSTER et G. H. BARNES, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 974.

([4]) M. MASSOL, *Thèse*, Toulouse, 1967.

([5]) J. G. NOLTES et G. J. M. VAN DER KERK, *Chem. Ind. London*, 1959, p. 294.

([6]) M. GIELEN et J. TOPART, *Bull. Soc. chim. Belg.*, 80, 1971, p. 655.

([7]) H. SCHUMANN, H. KOPF et M. SCHMIDT, *Chem. Ber.*, 97, 1964, p. 1458.

([8]) H. SCHUMANN, H. KOPF et M. SCHMIDT, *Chem. Ber.*, 97, 1964, p. 2395.

([9]) H. SCHUMANN et H. BENDA, *Angew. Chem.*, 80, 1968, p. 845; *Angew. Chem. int. Ed.*, 7, 1968, p. 812.

([10]) H. SCHUMANN et H. BENDA, *Chem. Ber.*, 104, 1971, p. 333.

([11]) C. E. JOHNSON et F. A. BOVEY, *J. Chem. Phys.*, 29, 1958, p. 1012.

([12]) A. L. ALLRED et E. G. ROCHOW, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 5, 1958, p. 269 et A. L. ALLRED, *Ibid.*, 17, 1961, p. 215.

([13]) J. F. LABARRE, M. MASSOL et J. SATGÉ, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 736.

Laboratoire de Chimie des Organominéraux,
Université Paul Sabatier,
118, *route de Narbonne,*
31077 *Toulouse.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Détermination, par effet de* Eu $(DPM)_3$ *en RMN, de configurations d'alkyl-2 butènes-2 substitués en positions* 1 *et* 4 *par des groupements basiques.* Note (*) de MM. **René Mornet, Lucien Gouin** et **Gilles Bouet**, présentée par M. Henri Normant.

L'action de Eu $(DPM)_3$ sur une série d'alkyl-2 butènes-2 substitués en position 1 par des groupements $-OH$, $-OR$, $-NR_2$ ou $-SC_2H_5$, et en position 4 par des groupements $-NR_2$, a permis d'en attribuer les configurations, en interprétant les variations de déplacement chimique des protons voisins de la double liaison.

Les composés éthyléniques trisubstitués de formule générale (A), sont obtenus par addition d'organomagnésiens aliphatiques saturés sur les acétyléniques disubstitués bifonctionnels (B) :

$$\underset{\text{(B)}}{X-CH_2-C\equiv C-CH_2-Y} \xrightarrow[\text{(2) } H_2O]{\text{(1) RMgBr}} \underset{\text{(A)}}{(X-CH_2)(R)C=C(H)(CH_2-Y)}$$

avec R = CH_3, C_2H_5 ou *iso*-C_3H_7; X, substituant alcoxy ou amino tertiaire [([1]), ([2])], $-OH$ ([3]), ou $-SC_2H_5$ ([4]); et Y, substituant amino tertiaire.

On n'obtient par cette réaction qu'un seul isomère, auquel nous attribuons *a priori* la configuration E, sauf avec X = $-SC_2H_5$ où l'isomère Z se forme en même temps en faible quantité. Ce dernier isomère est obtenu par contre sélectivement, avec les composés comportant ce substituant, en opérant en présence de chlorure cuivreux, dans certaines conditions ([4]).

Nous décrivons ici la méthode qui nous a permis de déterminer la configuration des éthyléniques trisubstitués (A). Le comportement de ces molécules, qui possèdent deux fonctions basiques, mises en présence du complexe Eu $(DPM)_3$ ([5]), est étudié par RMN.

Nous avons enregistré les spectres RMN ([6]) des composés (A), en solution dans le tétrachlorure de carbone (0,6 M environ), en présence du complexe Eu $(DPM)_3$ (4 concentrations successives, dans le domaine 0,01 à 0,15 M). Pour toutes les molécules étudiées, les déplacements chimiques des protons du fragment alkyl-2 butène-2 croissent, sous l'effet de l'europium, d'une façon sensiblement linéaire, en fonction du rapport des concentrations en complexe et en éthylénique ([Eu]/[A]). L'expression $\Delta\delta CH_2X/\Delta\delta R$ figurant dans le tableau suivant, représente le rapport des pentes des droites $\delta = f([Eu]/[A])$ relatives aux protons portés par les carbones en α de la double liaison et appartenant respectivement aux groupements CH_2-X et R. Le terme $\Delta\delta H/\Delta\delta CH_2Y$ exprime le même rapport, relativement au proton éthylénique et à ceux du groupement méthylène voisin.

Interprétation des résultats ([8]). — 1. Dans la diamine éthylénique **6**, de configuration bien définie E ([7]), le complexe Eu $(DPM)_3$ doit pouvoir s'associer de façon symétrique avec les deux fonctions basiques, avec une gêne stérique minimale entre les deux produits d'addition formés. Dans ce cas, la position moyenne de l'europium associé à l'une des fonctions par rapport au système éthylénique, est peu influencée par la présence de la seconde fonction.

TABLEAU

$$\begin{array}{c} X-CH_2 \\ R \end{array} \!\!>\! C=C \!<\!\! \begin{array}{c} H \\ CH_2-Y \end{array}$$

(A)

N°	X–	–Y	R	$\Delta\delta CH_2X/\Delta\delta R$	$\Delta\delta H/\Delta\delta CH_2Y$
1 (*)......	C_2H_5S-	$-N(CH_3)_2$	C_2H_5	0,24	0,46
2.........	C_2H_5O-	»	C_2H_5	0,36	0,50
3.........	$(CH_3)_2N-$	»	C_2H_5	0,43	0,51
4.........	$(CH_3)_2N-$	»	*iso*-C_3H_7	0,26	0,52
5.........	CH_3O-	»	C_2H_5	0,64	0,52
6 (7)......	$(CH_3)_2N-$	»	H	0,65	0,65
7.........	*t*-C_4H_9O-	$-N(C_2H_5)_2$	C_2H_5	0,44	0,48
8.........	$(C_2H_5)_2N-$	»	C_2H_5	0,52	0,53
9.........	C_2H_5O-	»	*iso*-C_3H_7	2,0	0,75
10.........	C_2H_5O-	»	C_2H_5	2,3	0,83
11.........	$(CH_3)_2N-$	»	C_2H_5	(**)	0,93
12.........	CH_3O-	»	C_2H_5	2,7	1,35
13.........	CH_3O-	»	CH_3	2,95	1,5
14.........	$HO-$	»	C_2H_5	2,6	2,6
15.........	C_2H_5O-	$-N(n\text{-}C_3H_7)_2$	*iso*-C_3H_7	2,4	1,0
16.........	C_2H_5O-	»	C_2H_5	2,7	1,1
17.........	CH_3O-	»	C_2H_5	3,6	1,75
18.........	$(CH_3)_2N-$	»	C_2H_5	(**)	1,8
19.........	CH_3O-	»	*iso*-C_3H_7	3,7	1,85
20.........	C_2H_5O-	$-N(n\text{-}C_4H_9)_2$	C_2H_5	1,45	0,98
21.........	$(CH_3)_2N-$	»	C_2H_5	(**)	1,0
22.........	CH_3O-	»	C_2H_5	2,85	1,6
23.........	CH_3O-	»	*iso*-C_3H_7	3,4	1,7
24.........	$HO-$	»	C_2H_5	2,6	2,6
25.........	$(CH_3)_2N-$	$-N(iso\text{-}C_3H_7)_2$	C_2H_5	(**)	1,7
26.........	C_2H_5O-	»	C_2H_5	2,8	2,65
27.........	C_2H_5O-	$-N(CH_2)_5$	C_2H_5	1,6	0,93
28.........	CH_3O-	»	C_2H_5	3,3	1,4

(*) L'isomère Z (1') a conduit aux résultats suivants : $\Delta\delta CH_2X/\Delta\delta R = 4,6$ et $\Delta\delta H/\Delta\delta CH_2Y = 0,50$.
(**) Spectres enregistrés à partir de mélanges d'isomères de position du substituant R [2]. Les signaux des protons CH_2X et CH_2-CH_3 sont masqués.

Dans les produits isomères **1** et **1'**, dont nous pouvons faire pour l'instant abstraction des structures, on constate une très faible association de Eu (DPM)$_3$ avec la fonction thioéther ($X = C_2H_5S-$), ce qui est conforme aux observations d'autres auteurs [9]. Le rapport $\Delta\delta H/\Delta\delta CH_2Y$ (de l'ordre de 0,50 dans les deux produits) traduit donc en majeure partie les effets relatifs sur ces protons de l'europium associé à la fonction amine ($Y = -N(CH_3)_2$).

Les produits **1**, **1'** et **6** contiennent le même substituant ($Y=N(CH_3)_2$). L'augmentation relative du rapport $\Delta\delta H/\Delta\delta CH_2Y$ lorsque l'on passe de **1** ou **1'** à **6** peut alors être attribuée à l'effet sur les protons correspondants, de l'augmentation de la densité d'europium associé au substituant X. On en déduit que cet europium se situe, statistiquement parlant, plus près du proton éthylénique que des protons méthyléniques du substituant CH_2Y voisin, et réciproquement pour l'europium associé au substituant Y vis-à-vis de l'autre proton éthylénique et des protons CH_2X, par raison de symétrie.

2. Si les produits (A) possèdent la configuration E proposée, on peut envisager pour le complexe Eu $(DPM)_3$ associé, une disposition géométrique statistique de même type qu'avec la diamine **6**, légèrement dissymétrique à cause du substituant R, mais avec une densité relative de l'europium associé à chaque fonction, variable selon les natures de ces fonctions.

En particulier, pour les produits **1** et **1'**, l'association ayant lieu presqu'exclusivement sur le substituant Y, l'attribution des configurations apparaît correcte : l'examen des rapports $\Delta\delta CH_2X/\Delta\delta R$ montre que le substituant R est le plus proche de l'europium associé dans l'isomère **1** (E), à l'inverse de l'isomère **1'** (Z).

3. Les produits de la série (A) contenant le même substituant Y sont classés, dans le tableau, selon les valeurs croissantes du rapport $\Delta\delta H/\Delta\delta CH_2Y$, et également du rapport $\Delta\delta CH_2X/\Delta\delta R$ mises à part quelques inversions attribuables aux natures particulières des substituants R = *iso*-C_3H_7 et X = OH. En considérant les produits pour lesquels R = C_2H_5, les substituants X se classent selon les séquences suivantes :

avec Y = $N(CH_3)_2$: C_2H_5S-, C_2H_5O-, $(CH_3)_2N-$, CH_3O- ;

avec Y = $N(C_2H_5)_2$: *t*-C_4H_9O-, $(C_2H_5)_2N-$, C_2H_5O-, $(CH_3)_2N-$, CH_3O-, $HO-$.

Ces séquences, ainsi que celles, identiques ou très voisines, observées pour les produits comportant d'autres substituants Y, correspondent à une croissance des pouvoirs associants des fonctions correspondantes ([10]), estimés en tenant compte de leur basicité et de leur encombrement stérique relatifs.

Ces observations sont aisément explicables à partir des hypothèses précédentes, concernant la disposition de l'europium associé avec les produits (A), supposés tous de même structure E : l'augmentation de l'association avec le substituant X, par rapport à l'association avec le substituant Y doit en effet favoriser les déplacements relatifs des protons H et CH_2X, ce que nous observons effectivement dans chaque série.

4. Les observations précédentes pourraient peut-être également s'interpréter en attribuant aux produits étudiés la configuration Z. Notre hypothèse de structure ne peut donc être valable que si nous sommes surs de la configuration d'au moins quelques produits de la série, ce qui est le cas :

— L'effet Overhauser nucléaire (EON), appliqué aux produits **5** et **27**, nous a permis de leur attribuer la configuration E ([2]),

— Les aminoalcools **14** et **24**, d'après leurs spectres, s'associent avec Eu $(DPM)_3$, presqu'exclusivement par la fonction alcool. Ces produits se comportent donc sensiblement comme les alcools α-éthyléniques trisubstitués étudiés par Richey ([11]) selon la technique que nous utilisons. Les valeurs de $\Delta\delta CH_2X/\Delta\delta R$ que nous observons avec ces produits correspondent à celles observées par Richey pour des produits comparables de structure E.

Conclusions. — Les résultats de l'étude par RMN, de l'action du complexe Eu $(DPM)_3$ sur les composés éthyléniques trisubstitués bifonctionnels (A), s'interprètent de façon homogène si on attribue à tous ces composés la configuration E, vérifiée indépendamment dans des cas particuliers. Nous retenons donc cette hypothèse comme la plus probable.

Nous pouvons donc supposer que les organomagnésiens aliphatiques saturés réagissent avec les composés acétyléniques bifonctionnels de formule générale (B), dans la plupart des cas, selon un mécanisme de trans-addition exclusivement.

Nous avons eu avec M. François Lefevre (L. C. O. P. Université de Nantes), de fructueuses discussions concernant ce travail.

(*) Séance du 10 juin 1974.

(1) R. Mornet, L. Gouin et J. Cousseau, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1315.

(2) R. Mornet, *Thèse d'État*, Université de Paris VI, 1973.

(3) R. Mornet, Travaux non publiés.

(4) G. Bouet et R. Mornet, Travaux non publiés.

(5) J. K. M. Sanders et D. H. Williams, *Chem. Comm.*, 1970, p. 422.

(6) Appareil « Varian T 60 » (École Supérieure d'Agriculture d'Angers). Référence interne TMS. Température voisine de 27°C.

(7) Ce produit est préparé par action du complexe $LiAlH_4$-$AlCl_3$ sur le *bis*-diméthylamino-1.4 butyne-2. Il se différencie nettement (spectres infrarouge et RMN) du composé obtenu à partir du même acétylénique, par hydrogénation catalytique, méthode qui conduit généralement à l'isomère Z.

(8) Nous admettrons que l'augmentation de déplacement chimique d'un proton, varie en sens inverse de la distance Eu... H, qui correspond à une moyenne statistique, compte tenu de l'isomérie conformationnelle possible à l'intérieur des substituants liés à la double liaison.

(9) H. Hart et G. M. Love, *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 625.

(10) F. Lefevre et M. L. Martin, *Org. Magn. Res.*, 4, 1972, p. 737. A. F. Cockerill et coll., *Chem. Rev.*, 73, 1973, p. 553.

(11) H. G. Richey Jr et F. W. Von Rein, *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 3781.

Laboratoire de Chimie organique,
Institut de Recherches scientifiques
et techniques,
boulevard Lavoisier,
49045 *Angers-Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Accès aux dialcoxy-2.4 dihydro-3.4 2 H-pyrannes par synthèse diénique. Action des organomagnésiens sur ces acétals cycliques.* Note (*) de MM. **Christian Eskenazi** et **Pierre Maitte**, présentée par M. Henri Normant.

On décrit la synthèse de dialcoxy-2.4 dihydro-3.4 2H-pyrannes à partir de la β-alcoxyacroléine. Ces acétals cycliques, opposés aux organomagnésiens, conduisent à des cyclobutylcarbinols dialcoxylés.

L'intérêt pratique de la réaction de Diels-Alder a suscité de nombreuses études cinétiques et théoriques, mettant en évidence le rôle des substituants du diène et du diénophile. En particulier, cette réaction fut appliquée à l'acroléine et ses dérivés ([1]) permettant l'accès à des dérivés dihydropyranniques, selon le schéma :

R_1, R_2, R_3, O + R″, R′ ⟶ R_1, R_2, R″, R_3, O, R ; OR, O 1, 2, OR (I)

Nous avons pensé que le même type de condensation pouvait s'appliquer aux éthers d'énol de composés β-dicarbonylés. Dans la présente Note, nous décrivons des condensations au départ d'éthers d'énol du dialdéhyde malonique (β-alcoxyacroléines) R_1 = OR, R_2 = R_3 = H.

Les méthodes classiques de synthèse d'éthers d'énol de composés β-dicarbonylés [([2]), ([3])], utilisant l'orthoformiate d'éthyle, ne peuvent s'appliquer dans la préparation de β-alcoxyacroléines en raison de la polymérisation aisée du malanaldéhyde.

La méthode utilisée par P. Ruegg et Coll. ([4]) donne de bons résultats avec les dérivés alkylés en -2 du tétraéthoxy-1.1.3.3 propane.

$$(EtO)_2CH-CH(R)-CH(OEt)_2 + H_2O \xrightarrow[\text{A.P.T.S.}]{} EtO-CH=CR-CHO + 3\ EtOH$$

Fig. 1

Cependant, avec le tétraéthoxy-1.1.3.3 propane non substitué, la réaction est complexe et les rendements médiocres. On ne peut en effet éviter la formation de malonaldéhyde qui se crotonise rapidement. On n'obtient alors que 20 % de β-éthoxyacroléine, accompagnée de son acétal diéthylique et du diacétal malonique n'ayant pas réagi. La polymérisation dépasse 50 %.

Les rendements sont nettement améliorés si on oppose le diacétal malonique à une quantité stœchiométrique d'acide acétique pur. En effet, l'apparition progressive d'eau dans la réaction permet une réaction plus douce et évite la crotonisation, du moins partiellement :

$$(EtO)_2CH{-}CH_2{-}CH(OEt)_2 + H^{\oplus} \rightleftharpoons (HO^{\oplus}Et)(EtO)CH{-}CH_2{-}CH(OEt)_2 \rightleftharpoons$$

$$EtOH + EtO\overset{\oplus}{C}H{-}CH_2{-}CH(OEt)_2 \underset{}{\overset{AcOH}{\rightleftharpoons}} (AcO)(EtO)CH{-}CH_2{-}CH(OEt)_2$$

$$EtO{-}CH{=}CH{-}CH(OEt)_2 + H^{\oplus}$$

Fig. 2

$$EtOH + AcOH \rightleftharpoons AcOEt + H_2O$$

$$H_2O + (OEt)_2CH{-}CH_2{-}CH(OEt)_2 \xrightarrow{H^{\oplus}} EtO{-}CH{=}CH{-}CHO + 3\ EtOH.$$

Fig. 3

Au cours de la réaction, nous avons effectivement isolé l'acétoxy-1 triéthoxy-1.3.3 propane, ce qui est un argument pour le schéma proposé.

Cependant, les difficultés de séparation de la β-éthoxyacroléine et du tétraéthoxy-1.1.3.3 propane n'ayant pas réagi, nous ont conduits à utiliser une méthode plus sélective (5).

$$(OEt)_2CH{-}CH_2{-}CH(OEt)_2 + H_2O \text{ (excès)} \xrightarrow[\text{(temps court)}]{H^{\oplus}} OCH{-}CH_2{-}CHO \xrightarrow{KOH} KO{-}CH{=}CH{-}CHO$$

$$KO{-}CH{=}CH{-}CHO + Cl{-}COOR \longrightarrow \underset{\substack{| \\ O \\ | \\ O{=}C{-}OR}}{CH}{=}CH{-}CHO \longrightarrow CO_2 + RO{-}{=}{-}CHO$$

Du fait de la variation de distribution électronique entre les β-alcoxy acroléine et l'acroléine, il apparaissait difficile de prévoir la plus ou moins grande facilité de cycloaddition de ces composés aux éthers vinyliques. D'après nos résultats, les vitesses de cycloaddition

des β-alcoxyacroléines sont plus faibles que celle de l'acroléine. Nous sommes parvenus à des rendements de l'ordre de 60 % en dérivés dihydropyranniques (I) (R = Et et Me), en opérant à 240°.

En chromatographie en phase gazeuse, nous avons séparé deux isomères dont l'étude structurale est en cours.

Par comparaison aux résultats obtenus sur la méthoxy-2 méthyl-4 dihydro-2.. 4H-pyranne ([6]) chacun des isomères doit être en équilibre conformationnel :

OMe H OMe ⟷ OMe OMe

structure trans

OMe OMe ⟷ H OMe OMe

structure cis

Cependant, l'étude structurale s'avère plus délicate, en particulier du fait de la superposition des signaux des protons en −2 et −5.

L'action des organomagnésiens sur l'éthoxy-2 dihydro-2.3 4 H-pyranne (I) conduit aux alcools cyclobutaniques (II). Deux processus ont été proposés pour une réaction voisine ([7]).

Schéma I

a) OEt O--MgX$_2$ ⇌ ⊕OEt O⊖-MgX$_2$ ⟷ ⊕OEt O--MgX$_2$ ⊖

⇌ OEt CHO $\xrightarrow{1) \text{RMgX} \; 2) \text{H}_2\text{O, H}^{\oplus}}$ OEt CHOH R

b) OEt O----MgX$_2$ R—MgX $\xrightarrow{\text{H}_2\text{O, H}^{\oplus}}$ OEt CH R OH

Dans notre cas, le diéthoxy-2.4 dihydro-3.4 2 H-pyranne permet effectivement l'accès aux composés cyclobutaniques attendus :

1) CH_3MgX
2) H_2O, $H^{\oplus}$

(II)

Cette réaction est en cours de généralisation à divers éthers d'énols de composés β-dicarbonylés; par ailleurs, la détermination de la stéréochimie des composés du type (II) doit permettre de choisir entre les schémas (I *a*) et (I *b*).

DESCRIPTION DES PRODUITS OBTENUS :

— *Diméthoxy*-2.4 *dihydro*-3.4 2 H-*pyranne* (I) (R = CH_3), $C_7H_{12}O_3$: E_{14} 86-88.

R M N : H_2 et H_5 de 4,6 à 4,9; H_6 6,24.

Infrarouge : 1640 (F).

— *Diéthoxy*-2.4 *dihydro*-3.4 2 H-*pyranne* (I) (R = Et), $C_9H_{16}O_3$: E_{12} 96-98° C.

R M N : H_2 et H_5 de 4,6 à 5 ; H_6 6,22.

Infrarouge : 1630 (F).

- *Méthyl cyclobutyl*-(*diéthoxy*-2.4) *carbinol* (II), $C_{10}H_{20}O_3$: E_{13} 105°.

Infrarouge : 3450 (F), 1120 (F).

(*) Séance du 10 juin 1974.

(1) R. I. LONGLEY Jr et W. S. EMERSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 3079.

(2) E. MEEK, J. TURNBULL et W. WILSON, *J. Chem. Soc.*, 1953, p. 811.

(3) L. N. YAKONTOV et M. V. RUBTSOV, *Zhur. Obshch. Khim.*, 26, 1956, p. 2844.

(4) P. RUEGG, H. LINDLAR, M. MONTAVON, *Helv. Chim. Acta.*, 92, 1959, p. 845.

(5) N. KALININA, V. T. KLIMKA, T. V. PROTOPOPOVA, *Zhur. Obsch. Khim.*, 32, 1962, p. 2146 et *C. A.* 58 p. 7825 g.

(6) G. DESCOTES, J. C. MARTIN et N. MATHICOLONIS, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 1077.

(7) J. D'ANGELO, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 181.

Université de Paris VI,
Laboratoire de Chimie XIV
4, *place Jussieu,*
75230 *Paris-Cedex* 05.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude de la chlorosulfonylation des aryl-5 dithiole-*1.2 *ones*-3 *et thiones*-3. *Analyse RMN.* Note (*) de MM. **André Dorange** et **Frédéric Venien**, présentée par M. Henri Normant.

La chlorhydrine sulfurique réagit sur les aryl-5 dithiole-1.2, ones-3 et thiones-3 en conduisant uniquement à des produits de substitution du noyau aromatique. Il se produit vraisemblablement d'abord une complexation de la fonction carbonyle ou thiocarbonyle avant la formation des acides sulfoniques, intermédiaires isolables qui conduisent aux chlorures de sulfonyles. L'analyse RMN de ces derniers produits permet de déterminer les sites de substitution et de mettre en évidence certaines déformations des dérivés orthosubstitués.

Dans le but d'analyser une réaction de substitution électrophile sur des composés comportant un noyau aromatique et un noyau dithiolique d'une part et d'obtenir des produits susceptibles d'avoir des propriétés pharmacologiques d'autre part, nous avons étudié la chlorosulfonylation des aryl-5 dithiole −1.2 ones-3 et thiones-3.

La réaction est effectuée en utilisant la méthode de Levina et coll [1] : les produits de départ sont mis en solution dans un excès de chlorhydrine sulfurique et le mélange ainsi obtenu est porté à température donnée pendant 3 h afin d'obtenir, avec de bons rendements, les chlorures de sulfonyle correspondants. Le mélange réactionnel est versé sur de la glace puis extrait au chlorure de méthylène. Après traitement habituel, les chlorures de sulfonyles sont obtenus avec des rendements supérieurs à 80 %; le tableau I donne les points de fusion et les températures de réaction.

L'analyse de la réaction et des produits réactionnels permet de tirer les conclusions suivantes :

— la substitution électrophile n'affecte uniquement que le noyau aromatique et nous analyserons plus loin, par RMN, l'influence des substituants Y et de l'hétérocycle sur les sites de substitution;

— les dithiole ones se comportent, dans les conditions expérimentales, de façon analogue aux dithiole thiones, contrairement à ce que l'on connait de leur instabilité en milieu acide [4];

— les temps de réaction sont naturellement dépendants de Y et, dans les conditions données (tableau I), la phase organique des seuls composés méthoxylés ne contient plus le produit initial.

Des expérimentations menées à plus basse température et suivies par ultraviolet et RMN permettent également de montrer :

— que la dissolution des composés de départ, dans la chlorhydrine sulfurique, s'effectue très vraisemblablement par complexation de la fonction thione ou one, en accord avec

des observations faites à partir de solutions sulfuriques (2) ou de solution dans SO_2Cl_2 ou SO_2Cl (3). On observe en particulier une perturbation du proton H_4 particulièrement caractéristique (δ = 7,35 dans $CDCl_3$ et δ = 8,11 dans SO_3HCl pour X = S);

— que la phase initiale de la réaction est la formation d'acide sulfonique qu'il est possible d'isoler pur ou sous forme de sulfonate; le chlorure de sulfonyle ne se formant qu'ultérieurement.

TABLEAU I

N°	Y	X	F°C	Température de réaction (°C)
1.....	H	O	100	120
		S	148	120
2.....	$CH_{3(2')}$	O	83	120
		S	160	120
3.....	$CH_{3(4')}$	O	120	120
		S	110	120
4.....	$CHO_{3(2')}$	O	159	60
		S	170	60
7.....	$CH_3O_{(4')}$	O	180	60
		S	156	60
8.....	$Cl_{(2')}$	O	91	140
		S	140	140
9.....	$Cl_{(4')}$	O	134	140
		S	123	140

Les sites de substitution ont été déterminés par analyse RMN. L'étude des aryl-5 dithiole-1.2 ones-3 et thiones-3 nous a déjà, en effet, permis de montrer (5) :

— le caractère attracteur modéré du cycle dithiolique;

— la valeur de l'incrément de contribution de l'hétérocycle aux déplacements chimiques des protons aromatiques;

— la quasi coplanéité des cycles aromatique et dithiolique, excepté pour quelques dérivés ortho substitués.

Connaissant par ailleurs les incréments des contributions des groupes CH_3O, CH_3, Cl et SO_2Cl (6) aux déplacements chimiques des aromatiques, il a été aisé, par simple comparaison des valeurs expérimentales avec les valeurs calculées, de déterminer le site de substitution. L'analyse R M N du système d'un aromatique 1.2.4 trisubstitué est simple, d'autant plus que les substituants ont des effets inverses. Elle a été réalisée en approximation au premier ordre.

Les résultats expérimentaux et les attributions correspondantes sont rassemblées dans le tableau II.

La cohérence entre valeurs calculées et exprérimentales est généralement satisfaisante (écart maximal de l'ordre de $0,10.10^{-6}$) dans la limite de ce que l'on peut attendre d'une loi corrélative dont on sait qu'elle est construite sur l'additivité de l'effet des substituants; l'intéraction entre substituants ortho pouvant sensiblement la modifier. Des écarts impor-

tants (de l'ordre de 0,20 à $0,30.10^{-6}$) sont observés pour les composés 2, 6 et 8 qui possèdent respectivement les groupes CH_3, SO_2Cl et Cl en ortho du cycle dithiolique, l'écart constaté caractérise la perte de planéité entre les deux cycles comme on pouvait s'y attendre. Par contre, le dérivé 4 ne présente pas cet effet malgré la présence du groupements méthoxy en ortho du cycle dithiolique; ce phénomène avait déjà été observé dans les molécules mères ([5]) et semble lié à une stabilisation par association entre OCH_3 et le proton H_4.

Ces résultats sont corroborés en partie par les valeurs des déplacements chimiques de Y mais essentiellement par celles des protons H_4. La torsion autour de la liaison reliant les deux cycles place H_4 dans la zone assez faiblement paramagnétique du cycle aromatique provoquant son blindage alors qu'à l'inverse, le déblindage observé dans 4 est du à l'influence du méthoxy.

TABLEAU II

N°	Y	SO_2Cl	X	2′	3′	4′	5′	6′	Y	H_4
1.......	H	5′	O	8,00	7,80	8,20	–	8,26	–	6,93
			S	8,03	7,79	8,23	–	8,31	–	7,45
2.......	$CH_{3(2')}$	5′	O	–	7,60	8,02	–	8,00	2,60	6,61
			S	–	7,61	8,03	–	8,09	2,58	7,11
3.......	$CH_{3(4')}$	5′	O	7,85	7,57	–	–	8,26	2,92	6,87
			S	7,88	7,58	–	–	8,31	2,90	7,41
4.......	$CH_3O_{(2')}$	5′	O	–	7,21	8,14	–	8,19	4,08	7,00
			S	–	7,21	8,16	–	8,28	4,09	7,58
5.......	$CH_3O_{(3')}$	4′	O	7,30	–	–	8,06	7,32	4,17	6,90
6.......	(*)	6′	O	7,03	–	7,13	8,17	–	4,00	6,79
7.......	$CH_3O_{(4')}$	5′	O	7,90	7,18	–	–	8,17	4,06	6,76
			S	7,96	7,23	–	–	8,25	4,13	7,37
8.......	$Cl_{(2')}$	5′	O	–	7,80	8,00	–	8,13	–	6,79
			S	–	7,92	8,11	–	8,20	–	7,28
9.......	$Cl_{(4')}$	5′	O	7,92	7,79	–	–	8,37	–	6,91
			S	7,93	7,77	–	–	8,39	–	7,41

(*) Analyse effectuée sur le mélange, les produits n'ayant pu être séparés par chromatographie. (30 % du poduit de chlorosulfonylation en 4′ et 70 % de l'isomère 6′).

Etant donné le caractère donneur des substituants Y en 2′ et 4′ la substitution électrophile se fait logiquement en 5′ orientée simultanément par l'hétérocycle et par Y. Par contre, dans le cas du méthoxy en 3′, c'est ce dernier substituant qui l'emporte orientant la substitution en ortho et para par rapport à lui et conduisant ainsi à deux isomères; ce dernier résultat montre que l'effet électroattracteur de l'hétérocycle est relativement faible ce qui confirme nos résultats précédents ([5]).

Nous poursuivons actuellement des études cinétiques pour tenter de préciser le mécanisme de ces réactions.

Les spectres RMN (lecture en parties par million par rapport au TMS, à partir de solutions chloroformiques) sont réalisés à 100 MHz sur appareil « Jeol » JNM MH 100.

(*) Séance du 10 juin 1974.

(1) L. I. Levina, S. N. Patrakova et D. N. Patruskev, *J. Gen. Chem.*, U. S. S. R., 28, 1958, p. 2464.
(2) A. Luttringhaus et W. Cleve, *Ann.*, 575, 1952, p. 112.
(3) Y. Mollier et N. Lozac'h, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1952, p. 1076.
(4) A. Luttringhaus, H. B. Konig et B. Bottcher, *Ann.*, 560, 1948, p. 201.
(5) A. Dorange, F. Tonnard et F. Venien, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 1057.
(6) J. W. Emsley, J. Feeney et L. H. Sutchiffe, *High resolution NMR*, II, 1968, p. 1140, Appendix E, Pergamon Press.

A. D. :

Département de Biologie appliquée,
I. U. T. de Brest,
Université de Bretagne Occidentale,
Plateau du Bouguen,
29283 *Brest-Cedex;*

F. V. :

Service des Recherches,
École Nationale Supérieure de Chimie,
Université de Rennes,
avenue du Général-Leclerc,
35000 *Rennes-Beaulieu.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *A propos de nouveaux générateurs d'hydrates clathrates : le système binaire eau-isothiazole.* Note (*) de Mme **Luce Carbonnel**, MM. **Jean-Claude Rosso** et **Jacques Kaloustian**, présentée par M. Georges Champetier.

Le système eau-isothiazole étudié pour la première fois révèle l'existence d'un hydrate clathrate qui se décompose péritectiquement à —2°C. Il participe avec l'isothiazole solide à une eutexie située à — 73°C. L'étude calorimétrique de cet invariant attribue à l'hydrate la formule X.34 H_2O. La faible solubilité réciproque des deux constituants engendre une vaste zone de démixtion comprise entre une monotropie à — 1,5°C et une hétéroazéotropie à 90°C.

La recherche et l'identification de phases clathrates susceptibles de se manifester au cours de l'établissement de diagrammes de phases eau-hétérocycles organiques ont amené deux d'entre nous à examiner successivement le comportement de cycles oxygénés [(1), (2)] puis de cycles azotés (3); nous avons également sélectionné parmi les générateurs possibles, les cycles C_3H_3NO et C_3H_3NS. Tandis que l'isoxazole (4) nous a permis de signaler un édifice de type (II) : Is.34 H_2O, le thiazole (5) s'est montré incapable de s'intégrer à une cage cubique d'eau solide. L'isothiazole It dont le diamètre de Van der Waals a été estimé à 6,3 Å a ensuite retenu notre attention. La description du système qu'il forme avec l'eau fait l'objet de la présente Note.

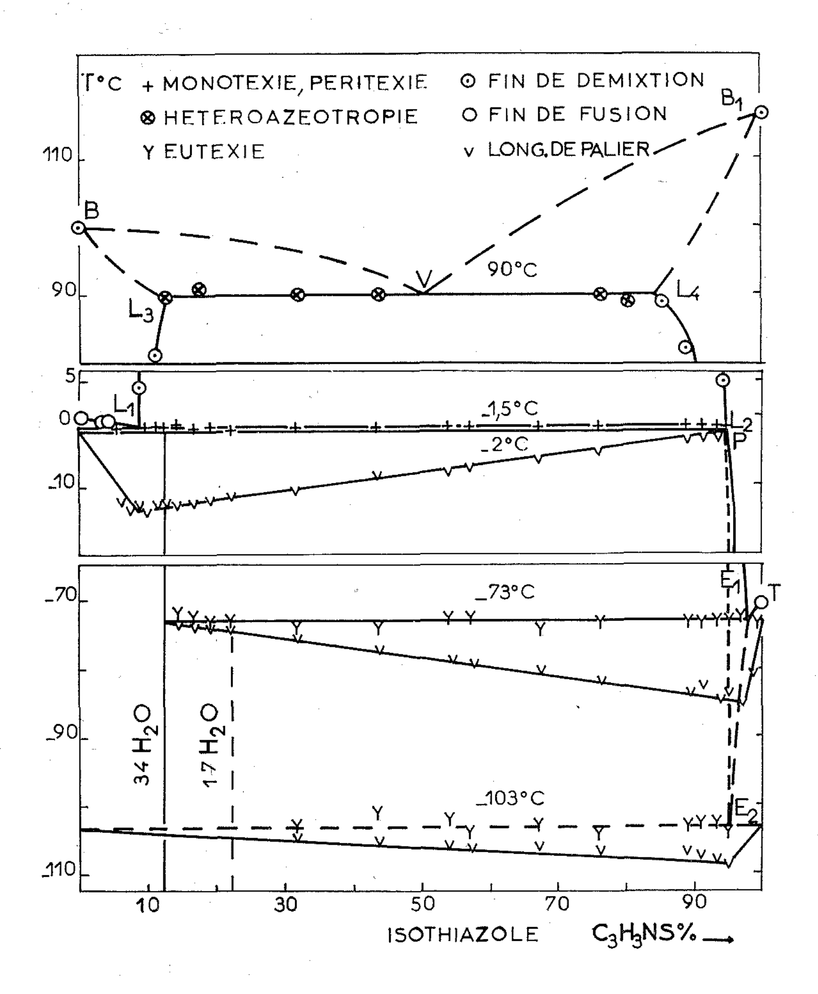
Le produit utilisé, de pureté supérieure à 99 %, est fourni par « K and K ». Son point d'ébullition est connu : 115 ± 1°C (6) mais son point de fusion n'est pas mentionné dans les tables de constantes; nous l'avons repéré à — 70,5 ± 1°C. L'étude des équilibres liquide-solide a été menée par analyse thermique directe différentielle pratiquée à l'échauffement sur des mélanges cristallisés suivant une technique souvent décrite [(7), (8)]. La cristallisation totale des solutions aqueuses d'isothiazole a été obtenue par refroidissement progressif amenant les tubes laboratoire et témoin à — 190°C en une dizaine de minutes; un recuit de 5 mn dans l'azote liquide complétait le traitement thermique.

Les équilibres liquide-liquide ont été examinés en notant la température de disparition puis d'apparition du trouble au cours de l'échauffement suivi du refroidissement de mélanges de compositions connues. L'exploitation calorimétrique quantitative des courbes d'analyse thermique nous a permis de construire le diagramme de phases reproduit sur la figure et de mettre en évidence un clathrate de type (II) : It.34 H_2O. La composition pondérale est portée en abscisses. Repérant quatre invariants dans un intervalle de 200°, l'axe vertical de la température en °C a été interrompu deux fois, afin de conserver une échelle suffisante dans les domaines les plus intéressants.

LES INVARIANTS STABLES. — *L'eutexie à* — 73°C. — Les courbes d'analyse thermique de tous les mélanges dont la composition s'échelonne entre 12 et 100 % d'isothiazole montrent à l'échauffement un palier d'invariance à — 73°C. L'étude calorimétrique de ce phénomène conduit à la construction triangulaire de Tammann portée directement sur la figure au-dessous de l'horizontale d'invriance et précise la composition des phases qui participent à la réaction eutectique.

$$\text{à } -73°\text{C : Hydrate } (12,2\ \%) + \text{It}_{(s)} \underset{}{\overset{\text{échauffement}}{\rightleftarrows}} \text{Liq}\,\text{E}_1\,(98\ \%).$$

La péritexie et la monotexie à — 2 *et* — 1,5°C. — L'hydrate formé à basse température se décompose peritectiquement à — 2°C, mais cette réaction invariante est immédiatement suivie d'une monotexie au cours de laquelle une démixtion en deux phases liquides intervient en présence de glace. Les deux phénomènes se succèdent dans un intervalle



d'un demi-degré; de ce fait, les deux paliers d'invariance sont pratiquement confondus. On peut cependant noter qu'une légère dénivelation le partage en deux tronçons dont les longueurs respectives varient, sur les enregistrements, avec la composition. Des cas similaires ont pu être résolus ([9]) en mesurant la longueur totale du double-palier. Le graphique de Tammann résultant n'est plus triangulaire mais pratiquement quadrangulaire et la position des sommets renseigne sur la composition des phases participant aux deux invariants. Le cas présent est cependant plus délicat, si l'on tient compte de la proximité de la branche de glace OL_1, car l'accident de fin de fusion vient dans ce domaine se confondre avec le double palier. En conséquence le graphique de Tammann porté sur la figure à cette température n'apporte pas de renseignements quantitatifs précis. Les

deux réactions invariantes s'écrivent à l'échauffement :

$$\text{à } -2^\circ\text{C : Hydrate } (12{,}2\%) \xrightleftharpoons{\text{échauffement}} \text{Glace} + \text{Liq P } (95\%),$$

$$\text{à } -1{,}5^\circ\text{C : Glace} + \text{Liq } L_2 (95\%) \xrightleftharpoons{\text{échauffement}} \text{Liq } L_1 (8{,}5\%).$$

L'hétéroazéotropie à 90°C. — La zone de démixtion qui prend naissance à — 1,5°C est limitée à 90°C par un nouvel invariant. Les mélanges de composition comprise entre 12 et 85 % sont formés des deux phases liquides et commencent à bouillir à 90 ± 1°C en émettant une vapeur de composition constante que nous n'avons pas cherché à préciser. L'ébullition hétéroazéotropique s'écrit donc à l'échauffement :

$$\text{à } 90^\circ\text{C : Liq } L_3 (12\%) + \text{Liq } L_4 (84\%) \xrightleftharpoons{\text{échauffement}} \text{Vap V}.$$

L'INVARIANT MÉTASTABLE. — *L'eutexie Glace à* —103° C. — Les courbes d'analyse thermique des mélanges de composition comprise entre 30 et 95 % révèlent un palier endothermique à — 103°C; la construction triangulaire des effets thermiques montre que les phases qui prennent part à cet invariant sont la glace, l'isothaizole pur et une phase liquide E_2.

La réaction se produit lorsque le clathrate ne cristallise pas

$$\text{à } -103^\circ\text{C : Glace} + \text{It}_{(s)} \xrightleftharpoons{\text{échauffement}} \text{Liq } E_2 (95\%).$$

Le liquidus. — La branche de glace, formée de deux tronçons OL_1 et L_2P, est interrompue par la vaste zone de démixtion dont les frontières latérales L_1L_3 et L_2L_4 sont les lieux des solutions saturées en isothiazole et en eau. Ces portions de liquidus renseignées par examen direct ont été amputées de nombreux points expériemntaux situés dans l'intervalle de température supprimé. Les branches L_3B et L_4B_1 (en pointillés), lieux des équilibres liquide-vapeur ne sont connues que par leurs points exprêmes. La solubilité du clathrate varie peu entre — 2 et —73°C; les solutions saturées abandonnent les cristaux cubiques le long de la branche PE_1, tandis que l'isothiazole cristallise pur entre E_1 (— 73) et T (— 70,5).

Caractérisation radiocristallographique du clathrate. — L'hydrate de composition 12,2 %, répond à la formule It.34 H_2O. Nous avons déjà signalé ce degré d'hydratation à propos de deux dioxannes [(10), (11)] et de l'isoxazole (4). Cette stœchiométrie correspond à l'occupation de la moitié des cavités hexakaidécaédriques de la maille cubique F *d* 3 *m* formée par 136 molécules d'eau (12) des clathrates de type (II). Nous avons vérifié avec le concours du laboratoire de Cristallographie physique du centre Saint-Jérôme de Marseille (13) que les diffractogrammes des espèces X.34 H_2O sont identiques à celui de l'heptadécahydrate du tétrahydrofuranne THF.17 H_2O (14). L'espèce It.34 H_2O a donné un enregistrement semblable.

La similitude présentée par les diagrammes des systèmes eau-isoxazole et eau-thiazole est frappante. Tous deux signalent un clathrate X.34 H_2O à décomposition péritectique; une monotexie intervient à une température peu supérieure à celle de la péritexie, mais dans le cas de l'isoxazole, un écart d'environ 2° permet d'étudier séparément les deux paliers et de confirmer sans ambiguité la stœchiométrie fixée par le graphique de Tammann de l'eutexie. Dans le cas de l'isothiazole la formule découle principalement des renseigne-

ments quantitatifs fournis par cet invariant. Nous avons pour cette raison indiqué sur la figure les points figuratifs des hydrates à 34 H_2O (12,2 %) et à 17 H_2O (21,7 %) afin de montrer que seule la première est possible.

Le tableau ci-dessous rassemble les coordonnées des principaux points du diagramme.

TABLEAU

Nature de l'invariant	Température T°C	Composition C_3H_3NS % = It %	Réaction invariante au refroidissement
Eutexie stable	− 73	E_1 98,0	Liq $E_1 \rightleftharpoons$ It.34 H_2O + It
Péritexie stable	− 2	P 95	Glace + Liq P $\rightleftharpoons$ It.34 H_2O
Monotexie stable	− 1,5	L_1 8,5 L_2 95	$L_1 \rightleftharpoons$ Glace + L_2
Hétéroazéotropie stable	90	L_3 12 L_4 84	Vapeur $\rightleftharpoons L_3 + L_4$
Eutexie métastable	−103	E_2 95	Liq $E_2 \rightleftharpoons$ Glace + It

(*) Séance du 17 juin 1974.

(1) J. C. Rosso et L. Carbonnel, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 136 et 713; 273, série C, 1971, p. 15 et 1397; 274, série C, 1972, p. 553, 1018 et 1868.
(2) L. Carbonnel et J. C. Rosso, *J. Sol. State Chem.*, 8, 1973, p. 304.
(3) J. C. Rosso et L. Carbonnel, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 259.
(4) J. Kaloustian, J. C. Rosso et L. Carbonnel, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 249.
(5) J. C. Rosso, J. Kaloustian et L. Carbonnel, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 455.
(6) S. Hubenett, Sh. Flock, W. Hansel, H. Heinze et H. D. Hofmann, *Angewandte Chemie International*, édition 1963, 12, p. 714.
(7) A. P. Rollet, *Comptes rendus*, 200, 1935, p. 1763.
(8) A. P. Rollet et G. Vuillard, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 383.
(9) L. Carbonnel, *Thèse*, Paris, série A, n° 5671 et 4523, 1961.
(10) J. C. Rosso et L. Carbonnel, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 136.
(11) J. C. Rosso et L. Carbonnel, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 713.
(12) G. A. Jeffrey et R. K. Mac Mullan, *Progress in Inorganic Chemistry*, 8, 1967, p. 43.
(13) L. Carbonnel, J. C. Rosso et C. Caranoni, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 619.
(14) C. W. Mak et R. K. Mac Mullan, *J. Phys. Chem.*, 42, (8), 1965, p. 2732.

L. C. et J. C. R. :
Laboratoire de Chimie physique minérale et macromoléculaire,
Centre Universitaire de Luminy,
70, *route Léon-Lachamp,*
13288 *Marseille-Cedex* 2;

J. K. :
Laboratoire de Chimie analytique,
Faculté de Pharmacie,
avenue Jean-Moulin,
13006 *Marseille.*

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Réactivité dans l'hydrogène du chromite de cobalt et de différentes solutions chromite de cobalt-cobaltite de cobalt.* Note (*) de MM. **Pierre Bracconi** et **Louis-Claude Dufour** présentée par M. Georges Champetier.

Les mécanismes de la réduction dans l'hydrogène de $CoCr_2O_4$ stœchiométrique et des solutions solides $CoCr_{2-x}Co_xO_4$ en $Co_{c.f.c.}$ et Cr_2O_3 α sont étudiés; des relations entre la réactivité des ions cobalt, leur charge électrique et leur site cristallographique sont mises en évidence; la réduction partielle de Cr_2O_3 α dès 750°C conduit à des solutions solides Co-Cr et elle est rendue possible par la préexistence de l'interface Co-Cr_2O_3.

Nous avions précédemment étudié la réactivité dans l'hydrogène d'un échantillon de chromite de cobalt contenant un fort excès de cobalt [1]; les résultats de l'étude cinétique n'avaient pu alors recevoir d'explications définitives par suite du manque de connaissance sur les propriétés physicochimiques du solide. Les travaux dont les résultats sont exposés dans cette Note concernent d'une part un échantillon stœchiométrique de chromite (S_1), d'autre part, deux solutions solides chromite-cobaltite de cobalt (S_2 et S_3) dont l'une (S_2) contient des lacunes; ils éclairent et complètent les résultats publiés antérieurement sur la réduction de l'échantillon S_3.

TABLEAU

	$CoCr_2O_4$	S_1	S_2	S_3
Méthode de préparation	–	[3] 1 200°C 24 h + rectification	[3] 1 200°C 24 h	[4] et [2] à 450°C
Morphologie	–	Octaèdres $a = 1,5 \pm 0,5$ µm	*cf.* S_1	Grains ∅ = 500 Å $\sigma = 20$ m²/g [6]
Cr %	45,83	45,82	$42,66_5$	34,70
Co %	25,97	26,03	$28,36_5$	36,67
Cr/Co	2	$1,995 \pm 0,011$	$1,705 \pm 0,003$	$1,072 \pm 0,005$
Paramètre cristallin (Å)	8,332 [3] 8,336 [5]	$8,330 \pm 0,007$	$8,305 \pm 0,003$	$8,281 \pm 0,003$
Densité (g/cm³) calculée	5,21	$5,24 \pm 0,04$	$5,11 \pm 0,01$	$5,31 \pm 0,03$
mesurée	–	5,26	5,08	–
$\chi_{20°C} . 10^6$ (cm³/g)	–	34,44	33,28	32,55
$C . 10^4$ (K.cm³/g)	–	281 ± 4	277 ± 4	247 ± 3
Semi-conduction	*p* [7] 1,05 eV	*p* 0,75 eV	*p* 1,32 eV	*p* –

PRÉPARATION ET PROPRIÉTÉS PHYSICOCHIMIQUES. — Les trois échantillons présentent la structure spinelle, sont semiconducteurs *p* et paramagnétiques à $t > 20°$ C; leur méthode de préparation et leurs propriétés sont rassemblées dans le tableau. Dans l'hypothèse où l'arrangement c. f. c. des atomes d'oxygène du réseau spinelle est parfait et compte tenu, dans le cas de S_3, de corrections dues au dégazage (0,65 % en poids), on déduit, des dosages pondéraux des métaux [8], les formules brutes suivantes $Co_{1,004}Cr_{2,003}O_4$ (S_1), $Co_{1,063}Cr_{1,813}O_4$ (S_2) et $Co_{1,448}Cr_{1,552}O_4$ (S_3); S_1 est considéré comme stœchiomé-

trique et la comparaison des paramètres cristallins des trois souches permet, en première analyse, de traiter S_2 et S_3 comme des solutions solides $Co^{2+}Cr^{3+}_{2-x}Co^{3+}_xO^{2-}_4$ [l'écart de composition de S_3 n'est donc pas lié à la présence d'une autre phase solide comme l'hypothèse en avait été faite antérieurement [1]]; pour S_2, il existe un déficit cationique ($\square_{0,124}$) confirmé par la mesure de densité. Les mesures magnétiques indiquent que tous ces composés paramagnétiques sont bien exempts d'impuretés ferromagnétiques; les constantes de Curie C sont déterminées pour quatre valeurs du champ (< 10 kOe) entre 20 et 400°C sous argon; l'accord entre les valeurs mesurées et les valeurs calculées avec

$$p[Cr^{3+}]_B = 3{,}87\ \mu_B, \qquad p[Co^{2+}]_A = 4{,}7\ \mu_B,$$
$$p[Co^{3+}]_B = 0 \quad \text{ou} \quad 5{,}4\ \mu_B\ (^9) \qquad \text{et} \qquad p[Co^{3+}]_A = 5{,}4\ \mu_B$$

(μ_B est le magnéton de Bohr, A et B désignent le type de site tétra- ou octaèdrique) est satisfaisant si les x Co excédentaires dans S_2 et S_3 sont en sites B et dans un état de spin faible (Co^{III}); pour S_2, deux structures électroniques assurent l'électroneutralité du réseau et correspondent à la même valeur de C : elles font intervenir soit des Co^{3+}_A selon

$$[Co^{2+}_{0,628}Co^{3+}_{0,248}\square_{0,124}]_A[Cr_{1,813}Co^{III}_{0,187}]_BO^{2-}_4$$

soit des Cr^{6+}_B selon

$$[Co^{2+}]_A[Cr^{3+}_{1,688}Cr^{6+}_{0,124}Co^{III}_{0,063}\square_{0,124}]_BO^{2-}_4.$$

Les différences entre valeurs expérimentales et calculées [10] des intensités relatives des raies de diffraction X (111), (220), (311), (222), (400) de S_1 et S_2 (les diffractogrammes de ces deux échantillons morphologiquement identiques sont directement comparables) s'accordent mieux avec une localisation octaèdrique des lacunes de S_2; d'autre part, il n'a pas pu être établi par résonance paramagnétique électronique l'existence de Co^{3+}_A à 150 K (à 77 K les échantillons sont ferrimagnétiques) : on retiendra donc plutôt la dernière formulation; l'existence de Cr^{6+} dans un tel composé peut paraître surprenante mais s'accorde avec tous nos résultats expérimentaux.

Étude de la réactivité. — La réactivité dans l'hydrogène est étudiée par microgravimétrie, magnétisme et diffractométrie X entre 500 et 850°C. Les résultats sont les suivants :

a. La réduction de S_1, S_2 et S_3 conduit, à $t < 750$°C, à Co c. f. c. et $Cr_2O_3\alpha$; aux températures supérieures, Cr_2O_3 est partiellement réductible.

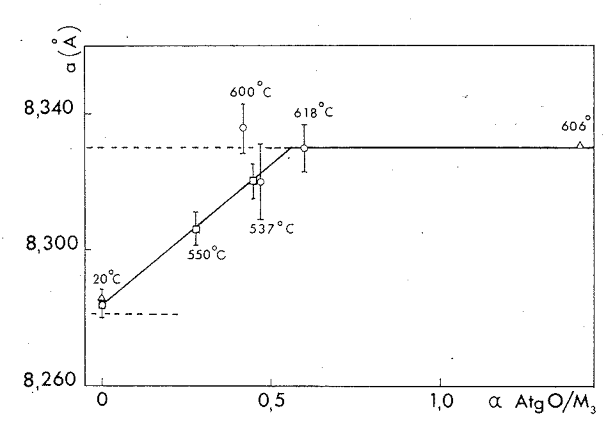
b. La réduction du chromite stœchiométrique est caractérisée par une loi cinétique pratiquement linéaire, une énergie d'activation élevée $E \simeq 40$ kcal/mole et une très faible influence de la pression d'hydrogène sur la vitesse. L'édification, à partir du réseau spinelle, de la structure de Cr_2O_3 (type corindon) pourrait s'effectuer par un réarrangement intermédiaire des Cr^{3+} (en nombre croissant par rapport au nombre de sites A et B disponibles) dans une couche interfaciale d'épaisseur limitée; les ions Co^{2+} diffusent hors de cette zone pour être réduits à l'interface externe et cette étape limite la vitesse de la réaction; la structure intermédiaire ainsi formée dans la couche interfaciale, sans doute comparable à la structure spinelle instable de $Cr_2O_3\gamma$ [11], se réarrange en $Cr_2O_3\alpha$ par glissement des plans d'oxygène selon ABC ABC → AC AC (comme dans le passage de $Fe_2O_3\gamma \rightarrow Fe_2O_3\alpha$) sous l'effet de contraintes mécaniques qui limitent ainsi l'épaisseur de la couche inter-

faciale; la séparation des phases régénèrent des surfaces libres de chromite sur lesquelles les mêmes cycles de processus peuvent se reproduire.

c. La réduction des x Co^{III} à l'état Co^{2+} peut être isolée dans le cas de S_3 à $t < 550°C$: elle s'effectue à vitesse constamment décroissante avec une énergie d'activation $E \simeq 30$ kcal/mole; elle s'accompagne de la réduction de $x/2\ Co^{2+}_A$ à l'état métallique (dosés magnétiquement), d'une augmentation continue du paramètre cristallin de la matrice spinelle jusqu'à la valeur $a = 8{,}320$ Å (*fig.*) et de la formation de x molécules d'eau. A plus haute température, la réaction se poursuivant, la matrice spinelle évolue jusqu'à la structure $CoCr_2O_4$ et l'on retrouve ensuite les caractéristiques cinétiques propres à la réduction de cette phase et décrits en *b* :

$$Co^{2+}[Cr^{3+}_{2-x}Co^{III}_x]_B O^{2-}_4 \rightarrow Co^{2+}_{1+(x/2)}Cr^{3+}_{2-x}O^{2+}_{4-x} + x/2\,Co^0$$
$$\rightarrow \frac{2-x}{2}CoCr_2O_4 + \frac{3x}{2}Co^0 \rightarrow (1+x)\,Co^0 + \frac{2-x}{2}Cr_2O_3.$$

Si l'on tente de généraliser ce mécanisme pour toute valeur $O < x < 2$, la continuité du phénomène de réduction de l'ensemble des solutions solides comprises entre $CoCr_2O_4$



Évolution en fonction du taux de la réduction du paramètre de la matrice spinelle pour différentes températures (cas de S_3).

($x = 0$) et $CoCo_2O_4$ ($x = 2$) apparaît lorsque l'on considère cette structure intermédiaire comme une structure spinelle anormale

$$Co^{2+}_{1-(x/2)}[Cr^{3+}_{2-x}Co^{2+}_x]_B O^{2-}_{4-x}$$

équivalente pour $x = 2$ à l'oxyde CoO obtenu intermédiairement au cours de la réduction de Co_3O_4 et à $Co[Cr_2]_BO_4$ pour $x = 0$.

d. Pour S_2, la réduction commence par le passage $Co^{3+}_B \rightarrow Co^2_B\,Co^{III}$ et se poursuit avec les mêmes caractéristiques que pour S_1 (vitesses et incréments thermiques identiques); à $t < 750°C$, il est difficile d'atteindre le taux théorique correspondant à la réduction de tous les ions cobalt à l'état métallique et de tous les ions Cr^{6+} en Cr^{3+}; il apparaît donc que le passage $Cr^{6+} \rightarrow Cr^{3+}$ est plus lent que le passage $Co^{2+} \rightarrow Co^0$ et que la présence de lacunes associées ne modifie pas le mécanisme proposé plus haut (*b*).

e. La réduction partielle de $Cr_2O_3\alpha$ en présence du cobalt est accompagnée de la dissolution instantanée des ions Cr dans Co c. f. c. donnant des solutions solides homogènes comme le montre l'analyse magnétique [diminution de l'aimantation à saturation proportionnellement au taux de chrome c prévu pondéralement et en accord avec les données bibliographiques ([12])]; cette réduction s'arrête pour un taux correspondant à la concentration à saturation c_S de la solution intermétallique à la température considérée et sa vitesse est proportionnelle à la différence $c_S - c$.

Ce phénomène peut être expliqué par le fait qu'il n'est pas nécessaire que des germes de chrome (ou un interface $Cr\text{-}Cr_2O_3$) se forment, car le réseau du cobalt (ou l'interface $Co\text{-}Cr_2O_3$) joue un rôle identique. Il n'est plus alors besoin de fournir l'énergie correspondant à la formation d'un germe stable de chrome, remplacée par celle nécessaire à la dissolution d'un nombre égal d'atomes de chrome dans le cobalt. Pour $c = c_S$, la réaction s'arrête probablement parce que toute réaction ultérieure nécessiterait un changement de phase dans le réseau métallique. Notons, d'autre part, que l'affinité de cette réduction augmente certainement avec c, comme on peut le calculer pour la réaction homologue dans le système Cr-Ni-O ([13]); enfin l'aire de contact $Co/Cr_2O_3\alpha$ est très importante, en relation avec les caractères propres à la réduction du chromite et avec la « mouillabilité » du cobalt sur Cr_2O_3 à ces températures.

(*) Séance du 20 mai 1974.

(1) P. Bracconi et L.-C. Dufour, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1496.
(2) M. Moreau, *Thèse de spécialité*, Dijon, 1970.
(3) E. Whipple et A. Wold, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 24, 1962, p. 23.
(4) H. Adkins et R. Connor, *J. Amer. Chem. Soc.*, 53, 1931, p. 1092.
(5) R. J. Makkonen, *Suomen Kem.*, 35 B, 1962, p. 230.
(6) P. Bracconi et L.-C. Dufour, *J. Chim. Phys.*, 66, 1969, p. 983.
(7) T. E. Bradburn et G. R. Rigby, *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, 52, 1953, p. 417.
(8) Effectués par le service de microanalyse du C. N. R. S.
(9) P. Cossee, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 75, 1956, p. 1089.
(10) F. Bertaut, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 213.
(11) K. P. Sinha et A. P. B. Sinha, *J. Phys. Chem.*, 61, 1957, p. 758; A. W. Laubengayer et H. W. Mc Cune, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 2362.
(12) T. Farcas, *Ann. Phys. Paris*, 8, 1937, p. 146.
(13) G. Grube et M. Flad, *Z. Elektrochem.*, 48, 1942, p. 377.

Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides, associé au C. N. R. S., Département B, *Faculté des Sciences Mirande,* 21000 *Dijon.*

ÉLECTROCHIMIE. — *Réduction électrochimique sur électrode de platine et hydrolyse basique du carbonate de propylène.* Note (*) de Mme **Bärbel Gosse** et M. **André Denat**, transmise par M. Louis Néel.

Les réactions limitant le domaine d'électroactivité en réduction du carbonate de propylène en présence de perchlorate de tétraéthylammonium sont étudiées sur électrode de platine. Aux teneurs en eau élevées, seule la réduction de l'eau est observée. Il y a libération d'hydrogène mais il est montré que les ions OH^- libérés provoquent l'hydrolyse rapide du carbonate de propylène et la formation de propanediol-1.2 et d'ions bicarbonate. Aux faibles teneurs en eau, la réduction électrochimique du solvant est mise en évidence; on caractérise la formation de propylène et des ions carbonate et bicarbonate.

Au cours d'une étude du comportement cathodique sur électrode de platine poli du carbonate de propylène (CP), 10^{-1}M Et_4NClO_4, nous avons observé, comme d'autres auteurs auparavant [1], que la barrière en réduction du CP est très sensible à la teneur en eau résiduelle. Elle passe de $-3{,}5$ V pour 3.10^{-3} M, H_2O à $-2{,}7$ V pour 4.10^{-2} M,H_2O. Les potentiels indiqués dans cette Note sont déterminés par rapport à l'électrode de référence Ag/Ag^+ 10^{-2} M dans CP 10^{-1} M, Et_4NClO_4 et pour une densité de courant de 1 mA/cm^2.

Barrière en réduction d'une solution CP 10^{-1} M, ET_4NClO_4, 4.10^{-2}M, H_2O. Une électrolyse prolongée d'une solution CP 10^{-1}M, Et_4NClO_4, 4.10^{-2}M, H_2O effectuée sur la barrière en réduction, à un potentiel de $-2{,}8$ V provoque un dégagement gazeux. Par voltampérométrie et voltammétrie cyclique de la solution après électrolyse, nous caractérisons la présence d'hydrogène dans la solution. De plus, un dosage acide-base de cette solution indique la formation d'une base forte avec un rendement faradique voisin de 1. Le potentiel d'oxydation de cette base est $+0{,}9$ V. L'introduction d'ions OH^- dans une solution de CP 10^{-1}M, Et_4NClO_4 fait apparaître une vague d'oxydation de même potentiel de demi-vague.

Ces observations nous permettent de conclure à la réduction électrochimique de l'eau. Toutefois, elles sont insuffisantes pour que l'on puisse affirmer que la base formée est OH^-. En effet, nous avons pu montrer que la base forte dosée après électrolyse prolongée de cette solution est HCO_3^-.

L'hydrolyse basique du CP est connue en milieu aqueux [2], et suivant les quantités respectives de CP et de OH^-, deux réactions ont été proposées :

$$\text{(1)} \qquad CP + 2\,OH^- \rightarrow PD_{1-2} + CO_3^{--};$$

$$\text{(2)} \qquad CP + OH^- + H_2O \rightarrow PD_{1-2} + CO_3H^-.$$

La réaction (2) a été trouvée totale et sa constante de vitesse élevée ($k_{OH^-} = 1{,}27$ l/mole à 25° C). Par contre, l'hydrolyse du CP pur en présence d'une base n'a pas été jusqu'à présent signalée dans la littérature.

Nous avons donc recherché la stabilité des ions OH^- dans CP 10^{-1}M, Et_4NClO_4. Comme nous l'avons déjà signalé, après dissolution de Bu_4NOH dans CP 10^{-1} M, Et_4NClO_4, 5.10^{-3}M, H_2O nous observons lors du tracé du domaine anodique une courbe

d'oxydation de potentiel de demi-vague +0,9 V. Le rapport I_{limite}/(concentration en OH^-) reste constant et égal à 0,23 A.cm.M^{-1}, pour des concentrations en OH^- comprises entre $2,3.10^{-3}$ et $1,3.10^{-2}$M.

Dans les mêmes conditions, Bu_4NHCO_3 donne une courbe voltampérométrique en oxydation de même potentiel de demi-vague +0,9 V et le rapport I_{limite}/(concentration en Bu_4NHCO_3) a la même valeur.

La formation d'ions carbonate lors de l'introduction de OH^- dans CP a été vérifiée par diffraction de rayons X. Nous avons réalisé les deux essais suivants : (*a*) Après avoir introduit Bu_4NOH dans CP dégazé au préalable, nous ajoutons 1 mn après du $LiClO_4$ dans la même solution. Le précipité recueilli examiné aux rayons X est entièrement constitué de Li_2CO_3; (*b*) Nous avons ajouté du Bu_4NOH dans une solution CP 10^{-1}M, $LiClO_4$ dégazé. Le précipité recueilli est cette fois encore constitué de Li_2CO_3. D'après ces résultats, la réaction d'hydrolyse du CP en présence d'ions OH^- peut être considérée comme rapide.

Cette réaction a été confirmée en caractérisant le dégagement de CO_2 lors du dosage acide-base d'une solution de CP dans laquelle on a introduit des ions OH^-. La quantité de CO_2 correspond à la quantité d'ions OH^- initialement introduits et supposés s'être transformés suivant (2) en HCO_3^-, comme le prouve la présence d'un seul saut de pH pendant la neutralisation acide-base. Dans nos conditions expérimentales où la concentration d'ions OH^- est inférieure à celle de l'eau, la réaction d'hydrolyse s'écrit sous la forme (2) :

$$CP+H_2O+OH^- \rightarrow PD_{1-2}+CO_3H^-.$$

La formation de propanediol.1.2 ($PD_{1\cdot 2}$) a été vérifiée par chromatographie en phase gazeuse et par voltampérométrie.

Le dosage acide-base d'une solution carbonatée de CP montre que HCO_3^- est une base forte dans CP. Le saut de potentiel lors d'un dosage avec $HClO_4$ 10^{-2} M dans CP est voisin de 1 V. Dans les mêmes conditions, la diphénylguanidine donne un saut de potentiel de 600 mV environ.

Ainsi, pour une solution CP 10^{-1}M, Et_4NClO_4 de teneur en eau supérieure à 10^{-2}M, la barrière en réduction se situe vers −2,7, −2,8 V environ; la réduction principale limitant le domaine est la réduction de l'eau suivie de la réaction d'hydrolyse (2).

Barrière en réduction d'une solution CP 10^{-1}M, Et_4NClO_4, 3.10^{-3}M, H_2O. — Nous avons pu montrer que la réaction limitant le domaine cathodique d'une solution CP 10^{-1}M, Et_4NClO_4 faiblement hydratée (< 5.10^{-3}M) est la réduction électrochimique du CP.

Lors d'une électrolyse prolongée effectuée à −3,5 V sur une solution de CP contenant 3.10^{-3}M, H_2O, nous n'observons aucun dégagement gazeux. Les courbes de voltampérométrie ne présentent plus de courants anodiques caractéristiques de la présence d'hydrogène en solution. Par contre, nous constatons la formation d'ions bicarbonate et en faibles quantités d'ions carbonate.

Nous avons pu montrer que les ions bicarbonate proviennent de la réduction du CP lui-même. En effet, la teneur en eau est faible; et selon Dey et Sullivan [3] CP 10^{-1}M, $LiClO_4$ se réduit sur électrode de graphite suivant la réaction :

(3) $$CP+2e^- \rightarrow CO_3^{--}+CH_3-CH=CH_2.$$

Le propylène n'étant pas électroactif dans CP, nous avons caractérisé sa formation lors de l'électrolyse par spectrographie de masse. Le gaz dissous dans la solution a été entraîné par un courant d'azote sec et recueilli dans un récipient plongé dans l'air liquide. En considérant la réaction (3) le rendement en gaz est de 50% environ, dont 70% de propylène et 30% de CO_2.

Dey et Sullivan signalent la grande solubilité du propylène dans CP, ce qui explique l'absence de dégagement gazeux lors de l'électrolyse d'une solution déshydratée de CP. Récemment, Dousek, Jansta et Riha ([4]) ont proposé la même réaction pour la décomposition chimique sous vide du CP sur amalgame de lithium.

Ainsi, pour une solution CP 10^{-1}M, Et_4NClO_4, 3.10^{-3}M, H_2O, la barrière en réduction se situe vers $-3{,}5$ V et la réaction essentielle limitant le domaine est la réduction du CP suivant la réaction (3); en présence d'eau résiduelle, cette réaction est suivie de la réaction d'hydrolyse des ions CO_3^{--} rendue totale par l'hydrolyse du CP lui-même en présence d'ions OH^-. Ce qui peut s'écrire de manière globale sous la forme

$$CP + CO_3^{--} + 2\,H_2O \rightarrow 2\,HCO_3^- + PD_{1-2}.$$

(*) Séance du 17 juin 1974.

([1]) J. Courtot-Coupez et M. L'Her, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1970, p. 1631.
([2]) A. H. Saadi et W. H. Lee, *J. Chem. Soc. Phys. Org.*, 1, 1966, p. 1.
([3]) A. N. Dey et B. P. Sullivan, *J. Electrochem. Soc.*, 117, 1970, p. 222.
([4]) F. P. Dousek, J. Jansta et J. Riha, *J. Electroanal. Chem.*, 46, 1973, p. 281.

Laboratoire d'Électrostatique,
B. P. nº 166, *Centre de Tri,*
38042 *Grenoble-Cedex.*

CHIMIE PHYSIQUE MACROMOLÉCULAIRE. — *Préparation d'une membrane échangeuse de cations de type polysaccharides. Étude du phénomène d'hyperfiltration.* Note (*) de Mme **Marguerite Rinaudo** et M. **Pierre Canova,** présentée par M. Georges Champetier.

Nous avons préparé une membrane en carboxyméthylcelluloses (CMC) réticulées qui constitue une membrane hydrophile échangeuse de cations de capacité élevée. La membrane permet d'obtenir des taux de rejet de sel important sous faible pression et nous discutons de l'influence des interactions électrostatiques ions-matrices sur les propriétés de la membrane.

A l'heure actuelle, il n'existe pas à notre connaissance de membrane de polysaccharides ioniques de capacité élevée et stable quelles que soient les conditions de milieu (pH, force ionique, température,...). Récemment, Push [1] a préparé une membrane par mise en solution d'une CMC peu substituée non soluble dans un solvant directe de la cellulose. Kedem et coll. [2] ont préparé une membrane en polyélectrolytes réticulés (polypeptides ou albumine) et montré qu'elle présentait des qualités très intéressantes en hyperfiltration. Connaissant bien les propriétés des carboxyméthylcelluloses (CMC) en solution aqueuse [3] nous nous sommes proposé de les mettre sous forme de film homogène afin de tenter une étude des propriétés des systèmes condensés en fonction de la densité superficielle de charge c'est-à-dire de la densité de charge du polyélectrolyte d'origine et du taux de réticulation du film. Ce type d'étude permet de prévoir le comportement du film en fonction des conditions opératoires.

PRÉPARATION DU FILM. — Une solution aqueuse de CMC de $\overline{DS}$ 0,7 et $\overline{DP}$ 430 est coulée sur une plaque de verre après filtration. Après séchage lent à l'ambiante, le film est immergé dans un bain de réticulation composé d'acétone/formol/HCl/H_2O à 25°C et pendant une période de 2 à 4 h. Le film est ensuite abondamment lavé, passé sous forme saline Na, puis séché à l'ambiante. La concentration initiale de la CMC conditionne l'épaisseur de la membrane. La capacité est de $3,2.10^{-3}$ équiv. g^{-1} de film sec sous forme Na; le taux de gonflement est de 0,4 g d'eau/g de substance sèche sur un film de 20 µ. L'étude des propriétés est faite sur un film d'environ 2,5 mg/cm^2 de polymère déposé sur un support en papier « Whatman » n° 1 pour chromatographie qui améliore ses qualités mécaniques. Cette méthode permet de disposer d'une série de films de degré de réticulation variable en modifiant la composition du bain et la durée de réaction; l'épaisseur est contrôlable et la capacité dépend du $\overline{DS}$ de la CMC. La même méthode est appliquée avec succès sur d'autres polysaccharides tels que les acides alginiques.

MESURE D'HYPERFILTRATION. — A l'aide d'un dispositif d'ultrafiltration « AMICON » (Modèle 401 S) nous avons caractérisé la membrane par sa perméabilité en étudiant le taux de rejet de sel et le débit en fonction de la pression d'azote appliquée.

La concentration en sel dans le filtrat est obtenue par mesure en continu de la conductivité et le débit est donné par un suiveur de niveau « SEFRAM » (SN 25); les deux données sont enregistrées en continu par un enregistreur « SEFRAM » (Servotrace) à doubles voies. Le taux de rejet de sel est défini par

$$R_S = I - \frac{C'_s}{C_s},$$

avec C'_s et C_s respectivement les concentrations molaires en sel dans l'effluant et dans la solution initiale.

L'ensemble des résultats est donné sur les figures 1 et 2. La perméabilité dépend de la pression appliquée mettant en évidence un effet de compaction qui se retrouve également

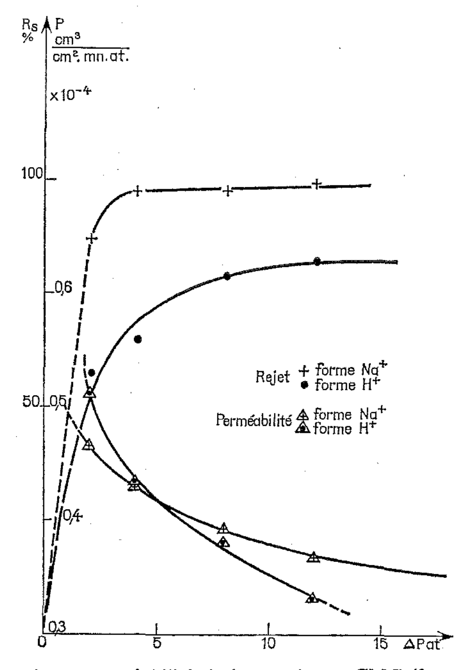


Fig. 1. — Taux de rejet et perméabilité de la membrane CMC (forme H^+ et Na^+) en fonction de la pression.

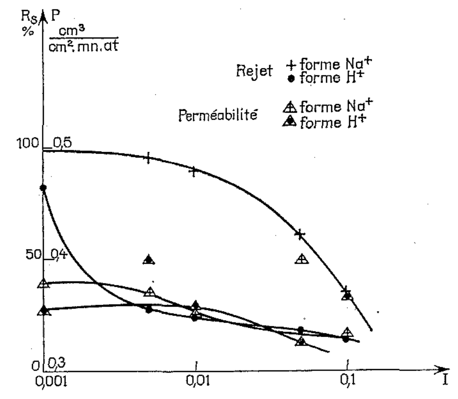


Fig. 2. — Variation du taux de rejet et de la perméabilité en fonction de la force ionique I (forme H^+ et Na^+; $\Delta P = 10$ atm.).

lorsque la force ionique du milieu augmente. Le taux de rejet est très élevé pour NaCl 10^{-3} N (97,6 %) dès que la pression appliquée dépasse 4 bars pour la membrane sous forme Na alors que pour la même force ionique il est au maximum de 77 % sous 12 bars pour la forme H^+.Le taux de rejet dépend de façon importante de la concentration des solutions

en accord avec l'effet Donnan; sur la forme Na en concentration 10^{-1} N, on retrouve un rejet quasi identique à celui obtenu sur la membrane H dans laquelle il y a rétrogradation totale de la dissociation des groupes carboxyliques lorsque le pH diminue.

Ces deux figures mettent donc en évidence l'influence des répulsions électrostatiques à l'origine du rejet du sel; le débit diminue également par diminution du gonflement de la membrane avec force ionique.

Le film de CMC permet donc d'étudier de façon très convenable l'influence des interactions électrostatiques sur le procesuss d'hyperfiltration; les rôles de la nature de l'ion compensateur, de la sélectivité ionique, de la nature des coions seront présentés ultérieurement.

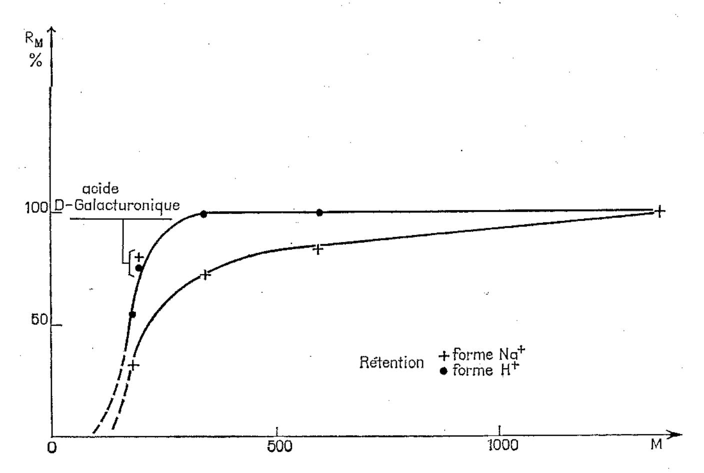


Fig. 3. — Taux de rétention en fonction de la masse moléculaire des solutés (forme H^+ et Na^+; $\Delta P = 10$ atm.).

Mesure en ultrafiltration. — La même cellule de mesure est utilisée pour étudier les performances des films en ultrafiltration sur des solutés neutres de masse connue. Le taux de rétention R_M est défini de façon analogue à R_S et il est obtenu par une mesure du pouvoir rotatoire sur les oses; il est une indication de la porosité du film (*fig.* 3).

En toute rigueur ce type de courbe devrait tenir compte des volumes hydrodynamiques des molécules de soluté; néanmoins, elle constitue une première approche significative.

Les résultats sont donnés sur le même film et pour les deux formes ioniques sur la figure 3. De même que le taux de gonflement du film augmente lorsqu'on passe de la forme ionique H à Na, le taux de rétention d'un soluté diminue; le seuil de filtration et la zone de coupure sont déplacés vers les masses moléculaires élevées.

La valeur de R_M d'un soluté anionique, l'acide D-galacturonique lorsque la membrane et le soluté sont sous forme H se place bien sur la courbe; lorsque les deux constituants sont sous forme Na, la rétention du galacturonate de sodium est considérablement supérieure à la valeur prévue reflétant parfaitement le rôle des interactions électrostatiques.

Conclusion. — L'obtention d'une membrane hydrophile de capacité élevée présente un intérêt fondamental pour l'étude des interactions ions — matrices dans les phénomènes d'hyperfiltration qui peuvent être abordées par extension des propriétés des poly-

électrolytes. Ce type de membrane constitue par ailleurs un support pour l'épuration de solutions salines et pour l'ultrafiltration des solutions aqueuses (en particulier celle des solutions biologiques) pour les films moins réticulés. L'ensemble des résultats donnés dans ce travail ont été obtenus sur une membrane épaisse (20 μ) et de degré de réticulation optimal ce qui explique l'obtention de perméabilité faible; l'étude de l'influence de l'épaisseur du film sur l'ensemble des performances est en cours au laboratoire. Notons que la perméabilité obtenue ici est du même ordre que celle annoncée par Chapurlat (4) sur des membranes en polysulfone sulfonée.

Ce travail a été réalisé avec l'aide financière de la DGRST dans le cadre de la convention n° 73.7.1030.

(*) Séance du 5 juin 1974.

(1) R. Gropl et W. Pusch, *Comm.* 1er *Congrès mondial de la Filtration*, Paris, 1974.
(2) B. S. Sachs et E. Hoffer, O. Kedem. Office of Saline Water, Res. Develop. Progr. Rept. n° 324, Part II, mai 1968.
(3) M. Rinaudo, *École d'été sur les polyélectrolytes*, Forges-les-Eaux, juin 1972 (à paraître).
(4) R. Chapurlat, *4th International Symposium on Fresh Water from the sea*, 4, 1973, p. 83.

C.E.R.M.A.V. (*C. N. R. S.*),
B. P.n° 53,
38041 *Grenoble-Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Redistribution isotopique lors de la décomposition des oxydes d'azote dans un champ électrique alternatif.* Note (*) de MM. **Germain Lacoste, Henri Olive** et **René Routié**, présentée par M. Georges Champetier.

La décomposition des oxydes d'azote en oxygène et azote moléculaires, dans un champ électrique alternatif, met en évidence, dans le seul cas du dioxyde d'azote, une variation au cours du temps des teneurs isotopiques des produits de la réaction.

Un travail précédent [(1), (2)] a montré que la cinétique de décomposition des oxydes d'azote, soumis à l'action d'un champ électrique alternatif, dépend d'un grand nombre de paramètres : géométriques (distance interélectrode), électriques (tension et fréquence appliquées), ainsi que des conditions expérimentales (température, pression). Il a été établi que la décomposition du monoxyde d'azote dans l'effluve suit la réaction

$$(1) \qquad 2NO \rightarrow N_2+O_2.$$

L'oxydation partielle du monoxyde d'azote par l'oxygéne pour donner du dioxyde d'azote n'intervient pratiquement pas, dans la mesure où le produit (tension×fréquence) est suffisamment grand (1). Dans le cas du dioxyde d'azote, le processus réactionnel dans l'effluve électrique fait appel aux deux réactions successives suivantes :

$$(2) \qquad 2NO_2 \rightarrow 2NO+O_2,$$

$$(1) \qquad 2NO \rightarrow N_2+O_2.$$

La présente étude porte sur la répartition isotopique, au cours du temps d'effluve, de l'azote 15 et de l'oxygène 18 des différents éléments et composés : azote, oxygène, monoxyde et dioxyde d'azote. L'analyse isotopique est effectuée à l'aide d'un spectromètre de masse, et porte uniquement sur l'oxygène et l'azote moléculaires. En effet, la fragmentation des oxydes d'azote dans la source du spectromètre ne permet pas d'établir avec certitude les teneurs isotopiques relatives à chaque composé. Un piégeage à l'air liquide assure la séparation des oxydes d'azote de l'oxygène et de l'azote moléculaires. Ainsi, à chaque instant, peut être déterminée la teneur isotopique en azote 15 ou en oxygène 18 de la fraction décomposée; la teneur isotopique de la fraction restante étant déterminée par bilans.

Sur la figure 1, sont représentées, au cours du temps, les variations isotopiques de l'azote lors de l'effluve électrique du monoxyde (courbe *a*) et du dioxyde d'azote (courbe *b*). Sur la figure 2, sont représentées les variations des teneurs isotopiques de l'oxygène lors de ces mêmes expériences. La décomposition du monoxyde d'azote ne laisse apparaitre aucune variation des teneurs isotopiques des différents composés du mélange : azote, oxygène et monoxyde d'azote. Il n'en est pas de même en ce qui concerne le dioxyde d'azote, où l'on dénote, dès les premiers instants de l'effluve, un appauvrissement rapide en azote 15 et en oxygène 18 des produits de la décomposition. Par voie de conséquences, dans cette période, la phase restante ($NO+NO_2$) se trouve enrichie. L'identité des teneurs isotopiques entre l'azote apparu, ou l'oxygène, et le monoxyde permet de penser que seul le dioxyde d'azote s'est enrichi.

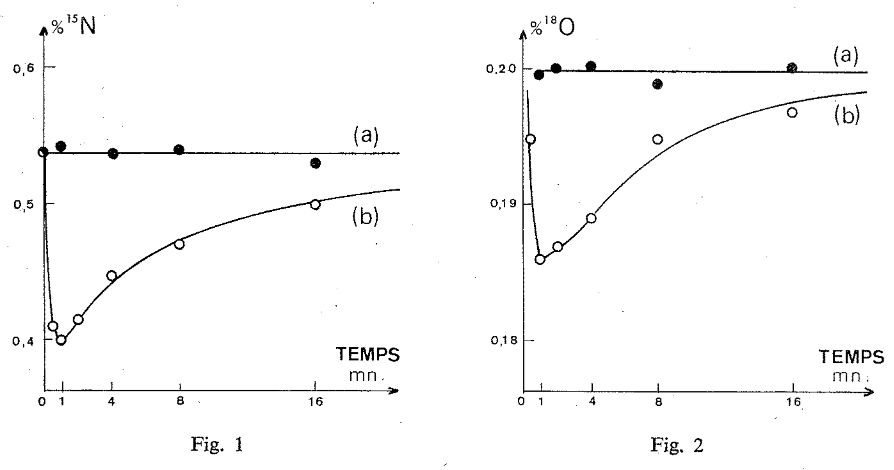


Fig. 1 Fig. 2

Fig. 1 et 2. — Variations des teneurs isotopiques de l'azote et de l'oxygène lors de l'effluve du monoxyde et du dioxyde d'azote.
Tension : 6 000 V; Fréquence : 400 Hz.
Température : 20°C; Pression : 75 mb.
Teneur initiale en azote 15 : 0,54 %.
Teneur initiale en oxygène 18 : 0,20 %.

Un phénomène analogue de ségrégation isotopique dans la décharge électrique a été déjà observé dans le cas du dioxyde de carbone [(3), (4)]. Différentes études portant sur la variation des paramètres électriques et des conditions expérimentales sont en cours. Elles devraient permettre d'approfondir, qualitativement et quantitativement, ce phénomène de ségrégation, et voir dans quelle mesure il ne pourrait pas constituer, dans le cas des oxydes d'azote, l'élément fondamental d'une méthode d'enrichissement en azote 15 et oxygène 18.

(*) Séance du 17 juin 1974.

(1) R. Bes, G. Lacoste et J. Mahenc, *J. Chim. Phys.*, 67, (4), 1970, p. 731.
(2) G. Lacoste, R. Bes et J. Mahenc, *J. Chim. Phys.*, 67, (4), 1970, p. 736.
(3) Yu. P. Andreev, I. A. Semiokhin, G. M. Panchenkov, *Russian J. Phys. Chem.*, 38, (4), 1964, p. 567.
(4) Yu. P. Andreev, I. A. Semiokhin, G. M. Panchenkov, *Russian J. Phys. Chem.*, 38, (8), 1964, p. 1133.

Institut du Génie chimique,
chemin de la Loge,
Empalot,
31078 *Toulouse-Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactions de cycloadditon du benzyne avec différents hétérocycles sulfurés*. Note (*) de MM. **Jean-Michel Decrouen, Daniel Paquer** et **Révath Pou**, présentée par M. Henri Normant.

Par action du benzyne sur les dithiole-1.2 thiones-3 (ou les dithiazole-1.2.4 thiones-3) nous observons deux réactions : une addition dipolaire-1.3 et une addition dipolaire-1.2 qui fournissent respectivement des benzo-4.5 dithiole-1.3 ylidène-2 thioacétophénones et des aryl-5 benzo-(*b*) trithia-1.6.6 *a* S^{IV} pentalènes (ou leurs homologues azotés).

En 1965 par action du benzyne sur la dithiolanne-1.3 thione-2 (I) D. B. J. Easton et D. Leaver ([1]) ont obtenu le dérivé thiocarbonylé (II) avec un rendement de 9 %.

I + [benzyne] ⟶ II

Nous avons étudié l'action du benzyne sur trois types d'hétérocycles sulfurés, la dithiolanne-1.3 thione-2 (I), les dithiole-1.2 thiones-3 (III) et les dithiazoles-1.2.4 thiones-3 (IV). Dans tous les cas nous avons utilisé deux générateurs de benzyne : l'ortho-carboxylate de diphényliodonium ([2]) (méthode 1) et l'acide anthranilique ([3]) (méthode 2).

En ce qui concerne la méthode 1 nous utilisons le naphtalène à reflux comme solvant, le temps de réaction étant de l'ordre de 15 mn; pour la méthode 2 nous utilisons soit le diméthoxy-1.2 éthane soit le benzène, le temps de réaction étant de 1 à 2 h. Tous les composés obtenus ont été purifiés par chromatographie sur gel de silice, l'évolution des réactions étant suivie sur des plaques de silice.

Par action du benzyne sur la dithiolanne-1.3 thione-2 (I) nous obtenons le dérivé thiocarbonylé (II) avec un rendement de 8 à 10 %. Avec les dithiole-1.2 thiones-3 (III) [ou les dithiazole-1.2.4 thiones-2 (IV)] nous obtenons le plus souvent deux produits : les dérivés thiocarbonylés (V) [ou (VII)] et les trithiapentalènes (VI) [ou leurs homologues azotés (VIII)].

III + benzyne ⟶ V + VI

IV + benzyne ⟶ VII + VIII

TABLEAU

Composés de départ (III) et (IV)			Composés isolés			
					Rdt (%) (*)	
(III)	R_1	R_2		Point de fusion	Méthode 1	Méthode 2
(III A).........	C_6H_5	H	(V A).........	193°	37	46
			(VI A).........	132	0,5	1
(III B).........	$p\ CH_3C_6H_4$	H	(V B)..........	198	52	45
			(VI B)..........	140	18	15
(III C).........	$p\ Cl.C_6H_4$	H	(V C)..........	200	44	44
			(VI C)..........	190	34	–
(III D).........	$p\ CH_3OC_6H_4$	H	(V D).........	196	33	29
			(VI D).........	146	3	3
(III E)..........	C_6H_5	CH_3	(V E)..........	198	66	72
(III F)..........	$(CH_2)_5$	–	(V F)..........	147	51	59
(IV A).........	$R_1 = C_6H_5$	–	(VII A)........	183	33	45
			(VIII A)........	185	1	–
(IV B).........	$R_1 = p\ CH_3OC_6H_4$	–	(VII B)........	170	13	31
			(VIII B)........	178	2	–

(*) Tous les rendements sont calculés après chromatographie, à partir de la dithiole-1.2 thione-3 ou de la dithiazole-1.2.4 thione-3; le benzyne étant dans tous les cas utilisé en excès.

Les résultats que nous avons obtenus sont rassemblés dans le tableau; les caractéristiques analytiques et spectroscopiques de ces composés correspondant en tous points aux formules proposées.

De plus certains des composés isolés peuvent être synthétisés par d'autres méthodes.

Ainsi par action de P_4S_{10} dans le xylène sur les aryl-1 [*o*-méthylthio) phényl]-3 propane-diones-1.3 (IX) on obtient facilement avec des rendements de l'ordre de 40 à 50 % les aryl-5 benzo (*b*) trithia-1.6.6 *a* S^{IV} pentalènes (VI) [4].

SMe O O R1 R2 IX —P4 S10→ S—S—S R1 R2 VI A, VI B et VI D

Par ailleurs certaines aryl-5 dithiole-1.2 thiones-3 (III) réagissent avec le benzothia-diazole (X) [5] vers 200-210°C et donnent les composés (V) avec des rendements de l'ordre de 25 % :

S—S S R1 R2 III + S N N X → S S S R1 R2 VA, VB, VD

une réaction très proche étant également observée avec les dithiazole-1.2.4 thiones-3 (Rdt ≃ 25 %).

IV + X ⟶ VII

En ce qui concerne le mécanisme ([6]) des réactions décrites, nous pensons que les composés (V) et (VII) résultent d'une addition dipolaire-1.3 du benzyne sur les dithiole-1.2 thiones-3 ou les dithiazole-1.2.4 thiones-3, les composés (VI) et (VIII) provenant, eux, d'une addition dipolaire-1.2 suivie d'un réarrangement. En effet nous avons essayé en utilisant plusieurs méthodes d'isomériser les composés (V) en composés (VI) et les composés (VII) en composés (VIII) et nous n'avons jusqu'à présent observé aucune isomérisation. Les méthodes pouvant éventuellement donner une isomérisation, que nous avons utilisées, sont les suivantes : chauffage à l'ébullition dans le naphtalène, le benzène ou le diméthoxy-1.2 éthane des composés (V) [ou (VII)], mêmes expériences en présence de benzyne, mêmes expériences en présence de thioacétamide ([7]) et mêmes expériences en présence de dithiole-1.2 thione-3 (ou de dithiazole-1.2.4 thione-3).

(*) Séance du 5 juin 1974.
([1]) D. B. J. Easton et D. Leaver, *Chem. Comm.*, 1965, p. 585.
([2]) L. F. Fieser et M. J. Haddadin, *Org. Synth.*, 46, 1966, p. 107.
([3]) L. Friedman et F. M. Logullo, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 1549.
([4]) D. Barillier, C. Gy, P. Rioult et J. Vialle, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1973, p. 277.
([5]) R. Huisgen et V. Weberndorfer, *Experientia*, 17, 1961, p. 566.
([6]) H. Behringer, D. Bender, J. Falkenberg et R. Wiedenmann, *Chem. Ber.*, 101, 1968, p. 1428.
([7]) H. Davy et J. Vialle, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 625.

E. R. A. 391,
Laboratoire
des composés thioorganiques,
Université de Caen,
esplanade de la Paix,
14032 *Caen-Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse du γ-chlorobutyrylacétate d'éthyle.* Note (*) de MM. **Gérard Lhommet**, **Christian Eskenazi** et **Pierre Maitte**, présentée par M. Henri Normant.

On décrit la synthèse du γ-chlorobutyrylacétate d'éthyle par hydrolyse du chlorobutyrylmalonate d'éthyle, au moyen d'une solution saturée de chlorure de sodium.

Dans les travaux en cours, la réalisation de la synthèse du composé (I) a nécessité de mettre au point une préparation commode du γ-chlorobutyrylacétate d'éthyle (II).

O CO2Et (CH2)n N (I)

CO2Et HO Cl (II)

Parmi les méthodes générales de synthèse des esters β-cétoniques, nous avons dû éliminer celles faisant appel à un milieu trop basique, comme la méthode classique de Claisen ([1]), afin d'éviter les réactions parasites au niveau de la liaison C–Cl. L'acylation de l'acétate d'éthyle par le chlorure de γ-chlorobutyroyle risquait de conduire à l'acétate diacylé ([1]) :

$$2\,RCOCl + {}^{\oplus}Na\,{}^{\ominus}CH_2CO_2Et \rightarrow (RCO)_2CHCO_2Et$$

et il n'est pas possible d'utiliser les synthèses magnésiennes à partir du cyanacétate d'éthyle

$$N{\equiv}C-CH_2-CO_2Et \xrightarrow[2^\circ\ H_2O]{1^\circ\ RMgX} R-CO-CH_2-CO_2Et$$

puisque le monomagnésien de $Cl-(CH_2)_3-Br$ ne peut être préparé ([2]).

La réaction de Réformatsky sur le γ-chlorobutyronitrile [technique Kagan ([3])] nous a conduits au γ-chlorobutyrylacétate d'éthyle, mais avec un faible rendement (5 %).

$$Cl-(CH_2)_3-C{\equiv}N \xrightarrow[2^\circ\ H_2O]{1^\circ\ BrZnCH_2CO_2Et} \underset{(II)}{Cl-(CH_2)_3-CO-CH_2-CO_2Et}$$

Une autre méthode de synthèse de (II) pouvait alors être l'acylation de composés à méthylène actif (III) par le chlorure de γ-chlorobutyroyle, très accessible (70 %) à partir de la butyrolactone ([4]), suivie de l'élimination du reste activant X.

$$Cl-(CH_2)_3-COCl + {}^{\oplus}M\,{}^{\ominus}CH\!\begin{cases}CO_2Et\\X\end{cases} \xrightarrow{-MCl} Cl-(CH_2)_3-CO-CH\!\begin{cases}CO_2Et\\X\end{cases}$$

(III *a*) $X = -COCH_3$

(III *b*) $X = -CO_2R$

(IV)

Nous avons préparé les dérivés (III *a*) et (III *b*) par échange, dans le benzène, entre l'éthylate de magnésium et les composés à méthylène actif correspondants (M = EtOMg), et effectué la condensation du chlorure de γ-chlorobutyroyle, à −10°C, dans le même milieu : il a été montré [5] que, dans ces conditions, la C-acylation est prépondérante. La condensation réalisée sur l'acétylacétate d'éthyle (III *a*) conduit au dérivé (IV *a*) avec un rendement de 67 %.

Bouveault et Bongert [6] avaient pu passer du butyrylacétylacétate de méthyle au butyrylacétate par ammonolyse par NH_3 gazeux (Rdt 75 %). Appliquée au γ-chlorobutyrylacétylacétate d'éthyle, la technique de ces auteurs conduit au tétrahydrofurylidène-2 acétate d'éthyle (V) (Rdt 25 %). NH_3 liquide conduit à un mélange de (IV *a*) et de (V), et le tampon ammoniaque, NH_4Cl préconisé par Shriner et Schmidt [7] laisse (IV *a*) inchangé.

La formation du tétrahydrofuranne (V) à partir de (IV *a*), chelaté, peut se faire par élimination du groupe acétyle suivie de cyclisation, ou par le processus inverse. Il semble bien que la première hypothèse, consistant en une attaque primaire de NH_3 sur le carbonyle le plus réactif, soit à retenir : (V) n'est pas souillé de tétrahydrofurylidène acétylacétate; la stéréochimie des produits, qui ne serait pas la même dans les deux processus, est en cours de détermination par effet Overhauser. (V) est vraisemblablement sous forme Z.

Cl−(CH2)3−C(=C(CO2Et)−C(=O)CH3), O···H···O chélaté (IVa) —NH3→ Cl−(CH2)3−C=CH−C(=O)OEt, O···H···O (II) + CH3CONH2 → tétrahydrofurylidène=CH(CO2Et) (V)

(IVa) (II) (V)

Il restait alors à essayer la condensation du chlorure de γ-chlorobutyroyle sur les malonates (III *b*). Les malonates mixtes tels le malonate d'éthyle et de *t*-butyle [8] ou le malonate d'éthyle et de triméthylsilyle [9] sont de préparation longue et peu rentable; bien que leur hydrolyse soit aisée, nous ne les avons pas utilisés.

Nous avons condensé le chlorure de γ-chlorobutyroyle sur l'éthoxymagnésien du malonate d'éthyle (III *b*). Suivant les conditions opératoires, nous obtenons les composés (IV *b*) ou (VI) :

$CH_2(CO_2Et)_2$ —1°) $(EtO)_2Mg$; 2°) $Cl-(CH_2)_3-COCl$→ $Cl-(CH_2)_3-C(O^{\ominus})=C(CO_2Et)_2$ $^{\oplus}MgOEt$

→ $Cl-(CH_2)_3-C(=O)-CH(CO_2Et)_2$ (IVb)

→ tétrahydrofurylidène=$C(CO_2Et)_2$ (VI)

(IVb) (VI)

Ainsi, pour un rapport molaire de (III *b*) et de chlorure de γ-chlorobutyroyle égal à 2/1, nous obtenons le sel éthoxymagnésien de (IV *b*). Par léger chauffage du mélange réactionnel, une réaction exothermique conduit au composé (VI) (Rdt 31 %). Par contre, l'hydrolyse à froid du mélange réactionnel donne accès au γ-chlorobutyrylmalonate d'éthyle (IV *b*) avec un rendement de 91 %. Les proportions citées ci-dessus permettent d'obtenir le rendement optimum en composé (IV *b*).

Parmi les méthodes proposées dans la littérature pour éliminer une seule fonction ester, nous avons évité les techniques brutales : acide β-naphtalènesulfonique monohydraté à 200°C [10], acidolyse pour un mélange, acide acétique, acide sulfurique [11]. Les techniques d'hydrolyse ont été employées avec succès sur divers acylmalonates d'éthyle [12]. Malheureusement, le γ-chlorobutyrylmalonate d'éthyle (IV *b*) se montre très résistant. Nous avons observé qu'un chauffage de 3 h à reflux, avec une solution saturée de chlorure de sodium conduit au γ-chlorobutyrylacétate d'éthyle avec un rendement de 53 %; on récupère 6 % de (IV *b*) inaltéré.

Les ions chlorure jouent donc un rôle essentiel, et on peut penser que leur action sur (IV *b*) conduit à l'intermédiaire (A) qui évoluerait vers la formation du carbanion (B) et de chloroformiate d'éthyle, évidemment hydrolysé lui-même dans le milieu.

(IVb) $\xrightarrow{Cl^{\ominus}}$ $Cl-(CH_2)_3-CO-CH-CO_2Et$ (avec $C(-Cl)(O^{\ominus})OEt$ sur CH) (A) $\xrightarrow{-ClCO_2Et}$

$Cl-(CH_2)_3-CO-\overset{\ominus}{C}H-CO_2Et$ ⟶ (II)

Ce résultat complète ceux obtenus récemment par Krapcho et Lovey [13]; ces auteurs réalisent la monodécarboxylation de dérivés du malonate d'éthyle, par le chlorure de sodium dans le DMSO humide, mais avec le DMSO humide et NaCl, ils décarboxylent aussi les β-cétoesters, et même à température plus basse que pour les malonates. Notre technique opératoire permet par contre de s'arrêter au stade β-cétoester lors de l'hydrolyse du γ-chlorobutyrylmalonate d'éthyle (IV *b*).

En conclusion, nous proposons une synthèse commode, à partir de composés courants : du γ-chlorobutyrylacétate d'éthyle, intermédiaire intéressant, notamment dans la synthèse d'hétérocycles oxygénés pentagonaux, et qui ne semblait pas avoir été décrit.

DESCRIPTION DES PRODUITS OBTENUS :

— C-γ-*chlorobutyrylacétylacétate d'éthyle* (IV *a*), $C_{10}H_{15}ClO_4$: $É_{0,5}$ 112°C; n_D^{25} 1,4890; Rdt 67 %.

Spectre RMN (CCl_4) (sont données les valeurs, δ en 10^{-6}, des déplacements chimiques, le nombre de protons et la multiplicité spectrale : les abréviations s, t, q, m, désignant respectivement singulet, triplet, quadruplet, multiplet) : 1,26, **3**, t; 1,33, **3**, t; 1,90 à 2,20, **2**, m; 2,32, **3**, s; 2,60 à 3,10, **2**, m; 3,36, **1**, s; 3,40 à 3,70, **2**, m; 4,25, **2**, q.

— *Tétrahydrofurylidène*-2 *acétate d'éthyle* (V), $C_8H_{12}O_3$: $É_{0,05}$ 73°C; Purification en C. P. V. sur colonne « Carbowax » à 170°C; n_D^{25} 1,4845; Rdt 25 %.

Spectre RMN (CCl_4) : 1,20, **3**, t; 1,90 à 2,30, **2**, m; 2,90 à 3,20, **2**, m; 4,02, **2**, q; 4,16, **2**, t; 5,15, **1**, t.

— *Tétrahydrofurylidène-2 malonate d'éthyle* (VI), $C_{11}H_{16}O_5$: F 52°C (éther de pétrole); Rdt 52 %.

RMN (CCl_4) : 1,28, **6**, t; 1,90 à 2,30, **2**, m; 2,90 à 3,30, **2**, m; 4,15, **4**, q; 4,35, **2**, t.

— C-γ-*chlorobutyrylmalonate d'éthyle* (IV *b*), $C_{11}H_{17}ClO_5$: $É_{0,05}$ 120°C, n_D^{25} 1,4615; Rdt 91,5 %.

RMN (CCl_4) : 1,30, **6**, t; 1,90 à 2,30, **2**, m; 2,50 à 3,00, **2**, m; 3,58, **2**, t; 4,25, **4**, q; 4,45, **0,7**, s; 13,45, **0,3**, s.

— γ-*chlorobutyrylacétate d'éthyle* (II), $C_8H_{13}ClO_3$: $É_{0,1}$ 100°C; n_D^{25} 1,4540; Rdt 53 %.

RMN (CCl_4) : 1,40, **3**, t; 1,80 à 2,30, **2**, m; 2,60 à 2,90, **2**, m; 3,36, **0,9**, s; 3,53, **2**, t; 4,12, **2**, *q*; 4,96, **0,1**, s; 12,10, **0,1**, s.

(*) Séance du 10 juin 1974.

(1) *The acetoacetic ester condensation*, *Organic Reactions*, I, 1957, p. 266, Wiley, New York.
(2) Conférence de M. H. Normant, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 2161.
(3) H. B. Kagan et Y. Heng Suen, *ibid.*, 1966, p. 1819.
(4) O. P. Goel et R. E. Seamans, *Synthesis*, 1973, p. 538.
(5) S. Gelin et R. Gelin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 288.
(6) L. Bouveault et A. Bongert, *ibid.*, 1902, p. 1088.
(7) R. L. Shriner et A. Schmidt, *J. Amer. Chem. Soc.*, 51, 1929, p. 3636.
(8) (*a*) D. S. Breslow, E. Baumgarten et C. R. Hauser, *ibid.*, 66, 1944, p. 1286; (*b*) W. H. Miller, A. M. Dessert et G. W. Anderson, *ibid.*, 70, 1948, p. 500.
(9) L. Pichat et J. P. Beaucourt, *Synthesis*, 1973, p. 537.
(10) B. Riegel et W. Lilienfeld, *J. Amer. Chem. Soc.*, 67, 1945, p. 1273.
(11) R. E. Bowman, *J. Chem. Soc.*, 1958, p. 322.
(12) B. R. Baker, R. E. Schaub et J. H. Williams, *J. Org. Chem.*, 1952, p. 116.
(13) A. P. Krapcho et A. J. Lovey, *Tetrahedron Letters*, 1973, p. 957.

Université Paris VI,
Laboratoire de Chimie XIV,
4, *place Jussieu,*
75230 *Paris-Cedex* 05.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Rôle des micro-particules d'asphaltènes dans la stabilisation des émulsions eau-pétrole, en relation avec le mouillage préférentiel imparfait des asphaltènes solides à l'interface eau-éther de pétrole.* Note (*) de MM. **Jean-François Coste** et **Jean Guastalla**, présentée par M. Georges Champetier.

Un voile de micro-particules se forme à l'interface entre l'eau et une phase pétrole modèle additionnée d'asphaltènes, et rend cette interface rigide. Une lame vernie aux asphaltènes, plongée à travers l'interface eau-éther de pétrole, est mouillée imparfaitement par la phase huile, d'où la fixation des particules à l'interface et leur rôle émulsifiant. L'addition de certains agents améliore le mouillage par la phase huile.

Les asphaltènes constituent une classe de substances assez mal définies, contenues dans certains pétroles bruts, en partie sous forme de solution, en partie sous forme de suspension de particules solides extrêmement fines. On peut les précipiter par l'heptane normal à partir du pétrole brut.

Dans une Note précédente (1), l'un de nous a montré que les asphaltènes s'accumulent notablement à l'interface entre l'eau et le pétrole brut. Cette accumulation, attribuée tout d'abord à la seule adsorption de la portion dissoute, pouvait être responsable de la formation et de la stabilité des émulsions d'eau dans le pétrole, émulsions dont on connaît les inconvénients dans l'industrie pétrolière. En ajoutant des asphaltènes à un mélange nujol-benzène, on a confirmé les propriétés émulsifiantes de ces substances.

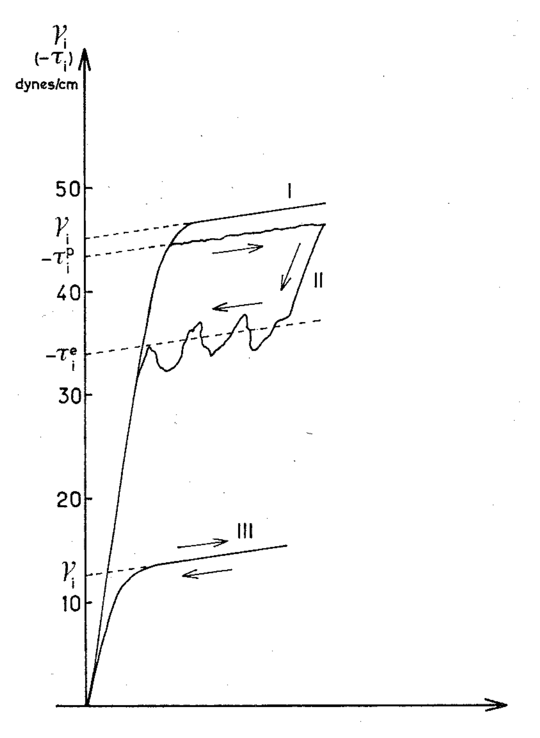
Dans l'intention d'élucider le mécanisme de ces effets, nous avons étudié la résistance au cisaillement d'une interface analogue à l'interface eau-pétrole, en corrélation avec la stabilité des émulsions : à l'aide d'un viscosimètre interfacial oscillant, nous avons effectué des mesures rhéologiques sur les surfaces de séparation entre l'eau et des phases huile modèles de faible viscosité (2), contenant ou ne contenant pas d'asphaltènes. La présence d'asphaltènes dans la phase huile confère à l'interface des propriétés visco-élastiques d'une importance hors de proportion avec celles qu'apporte la présence d'une couche d'adsorption d'un agent tensioactif courant.

Par ailleurs un voile visible se forme, après un certain temps de contact, à l'interface entre l'eau et la phase huile modèle contenant des asphaltènes. L'examen microscopique de ce voile montre l'existence, sur le plan de l'interface, de microparticules solides et de grains d'émulsion très fins.

Or on sait (3) que des solides très finement divisés sont aptes à stabiliser les émulsions (4). Chaque particule solide doit alors se fixer d'une façon stable à l'interface, sans que sa densité relative ne soit en cause, ce qui suppose que le *mouillage interfacial de cette particule soit imparfait*.

Afin de contrôler si les particules solides d'asphaltènes remplissaient les conditions nécessaires pour stabiliser les émulsions, nous avons enduit des lames de clinquant d'un vernis constitué par une solution d'asphaltènes dans le trichloréthylène; puis, à l'aide du

tensiomètre de mouillage de J. Guastalla (6), nous avons étudié la mouillabilité interfaciale de ces lames plongées à travers la surface de séparation entre l'eau et l'éther de pétrole, purs ou contenant un additif (l'éther de pétrole est très mauvais solvant pour les asphaltènes).



Enregistrements tensiométriques.

I. Plongée d'une lame parfaitement mouillable par la phase huile (interface eau-éther de pétrole).

II. Cycle de mouillage d'une lame enduite d'asphalténes (interface eau-éther de pétrole).

III. Plongée et émersion d'une lame enduite d'asphaltènes (interface eau-éther de pétrole +0,3 % *n*-pentanol).

En l'absence de tout additif, nous avons constaté que la surface solide vernie aux asphaltènes était beaucoup plus mouillée par l'éther de pétrole que par l'eau, mais que *ce mouillage était imparfait* : les résultats ne sont qu'approximativement reproductibles d'une lame à l'autre, mais les enregistrements de la force verticale exercée sur la lame, à la descente et à la remontée à travers l'interface, montrent toujours une *hystérésis de mouillage* caractéristique d'un mouillage interfacial imparfait.

Sur la figure, on a représenté (courbe I) un enregistrement obtenu en plongeant à travers l'interface entre eau et éther de pétrole purs une lame parfaitement mouillable par la phase huile; on en tire la valeur de la tension interfaciale (45,5 dynes/cm). La courbe II représente un cycle de mouillage interfacial obtenu en faisant plonger verticalement, puis émerger, une lame vernie aux asphaltènes, à travers l'interface entre les mêmes phases pures. On en tire les valeurs moyennes des tensions d'adhésion de plongée et d'émersion; puis, par la relation ci-dessus, on calcule les valeurs des angles de raccordement (comptés

dans l'eau, liquide inférieur), approximativement égaux dans cette expérience à 165 et à 140°.

Ainsi, le mouillage interfacial de l'asphaltène solide étant *imparfait mais préférentiel pour la phase huile*, les conditions sont remplies pour que les particules d'asphaltènes se fixent à l'interface en conservant leur plus grande portion immergée dans l'huile, c'est-à-dire pour qu'elles favorisent l'émulsion d'eau dans l'huile.

L'addition à la phase huile d'un agent de surface non-ionique (triton X 100, 0,005%; tween 80, 0,0025%) provoque un abaissement considérable de la tension interfaciale mais ne rend pas le mouillage interfacial parfait.

Par contre, l'addition de pentanol normal (0,3%) conduit au mouillage parfait de la lame par la phase huile, en diminuant modérément la tension interfaciale. Des mélanges d'un agent tensioactif non-ionique (triton X 100) et de décanol normal, à faible concentration, présentent une efficacité assez analogue.

La courbe III de la figure représente les résultats obtenus en plongeant et en faisant émerger une lame vernie aux asphaltènes à travers l'interface entre l'eau et l'éther de pétrole additionné de pentanol (0,3%) : l'irréversibilité liée au mouillage imparfait a disparu.

Ces résultats sont à rapprocher du fait qu'aucun voile ne se forme à l'interface entre l'eau et une phase huile modèle (éther de pétrole+décaline), si cette phase est additionnée de 0,3 % de pentanol normal.

(*) Séance du 17 juin 1974.

(1) J.-F. Coste, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 615.

(2) Les mesures de rhéologie interfaciale auraient été pratiquement impossibles avec une phase huile aussi visqueuse que le pétrole brut : on a utilisé des mélanges d'éther de pétrole (50 %) et de décaline (50 %).

(3) P. Becher, *Emulsions : theory and practice*, Rheinold Pub. Corp., New York, 1965.

(4) D'après Baranov et Serikova (5), les asphaltènes possèdent des propriétés émulsifiantes à condition de n'être pas totalement dissous dans la phase huile.

(5) V. J. Baranov et L. A. Serikova, *Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved. Neft i gaz*, 11, 1968, p. 59-62.

(6) J. Guastalla, *Bull. Soc. chim. Fr.* (*Compte rendu colloque Adhésion et Physicochimie des Surfaces solides*, Mulhouse, octobre 1969), 1970, p. 3211-3217.

Groupe de Recherche n° 28
du C. N. R. S.,
Physicochimie des Interfaces,
B. P. n° 5 051,
34033 *Montpellier-Cedex;*
E. L. F.-R. E., D. R. T. E. N.,
Boussens,
31360 *Saint-Martory;*
Laboratoire de Biologie physicochimique,
Université des Sciences et Techniques
du Languedoc,
34060 *Montpellier-Cedex.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Temps de relaxation diélectrique d'une série de n-bromoalcanes en solution dans le tétrachlorure de carbone.* Note (*) de MM. **Daniel Bourret**, **Yadollah Maham**, **Jean Regnier** et Mme **Hélène Voyer**, transmise par M. Jean Barriol.

A propos de la mesure des permittivités complexes en bande X d'une série *n*-bromoalcanes dilués dans le tétrachlorure de carbone, nous proposons une représentation permettant, en général, de conclure à l'invariance des phénomènes de relaxation lors de la dilution.

Nous avons mesuré la permittivité complexe à 9,448 GHz des bromo-alcanes normaux (de C_4H_9Br à $C_{10}H_{21}Br$) en solution dans le tétrachlorure de carbone par la méthode de Roberts et Von Hippel [(1), (2)] : en portant ε' en fonction de ε'', nous obtenons (*fig.* 1) approximativement une droite, pour chaque bromure, en prenant pour ordonnée à l'origine la permittivité du solvant. Afin de considérer les seuls phénomènes dus à l'orientation

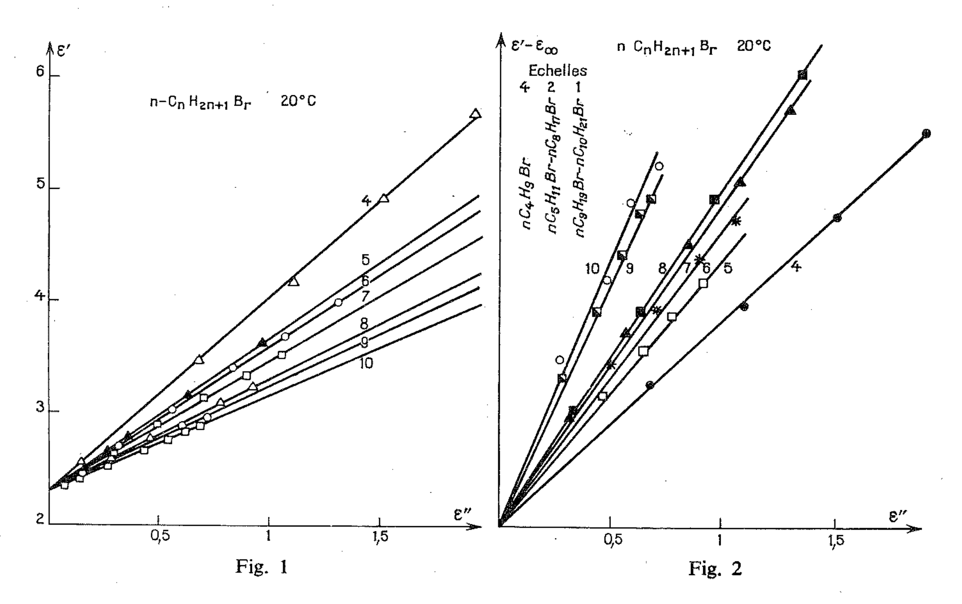


Fig. 1 Fig. 2

dipolaire nous avons alors porté les valeurs de $\varepsilon' - \varepsilon_\infty$ en fonction de celles de ε'' sur la figure 2 : nous remarquons qu'à chaque bromure correspond une droite, aux erreurs expérimentales près. Dans le cas simple d'une relaxation de type Debye ceci signifierait que le temps de relaxation diélectrique τ reste constant lors de la dilution puisque la relation $(\varepsilon^* - \varepsilon_\infty) = (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)/(1 + j\,\omega\,\tau)$ conduit à l'expression $(\varepsilon' - \varepsilon_\infty) = A\,\varepsilon''$ avec $A = \omega\tau = $ cte à ω fixe.

Plus généralement si nous considérons l'expression reliant la permittivité complexe d'un corps polaire à une fonction de distribution $F(\tau)$ des temps de relaxation

$$(1) \qquad \varepsilon^* - \varepsilon_\infty = (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) \int_0^\infty \frac{F(\tau)\, d\tau}{1 + j\,\omega\tau},$$

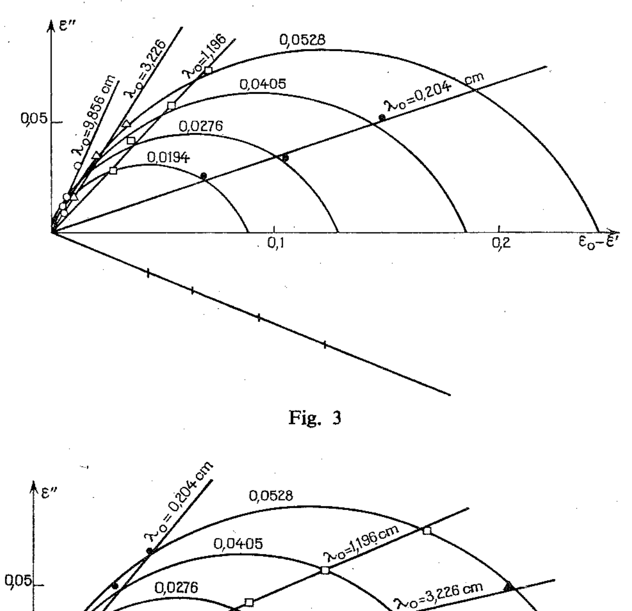


Fig. 3

Fig. 4

et si nous supposons que F(τ) reste constante lorsqu'on dilue le corps polaire dans un solvant apolaire alors, à fréquence fixe, l'intégrale est invariante dans le domaine de concentrations envisagé. Posons

$$\int_0^\infty \frac{F(\tau)\, d\tau}{1+j\omega\tau} = \frac{\varepsilon^* - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} = \alpha - j\,\beta, \tag{2}$$

α et β restant constants lors de la dilution si la fréquence est fixe. En remplaçant ε^* par $\varepsilon' - j\,\varepsilon''$ et en séparant parties réelle et imaginaire nous obtenons les deux relations linéaires :

$$\varepsilon' - \varepsilon_\infty = \left(\frac{\alpha}{\beta}\right)\varepsilon'' = A\,\varepsilon'', \tag{3}$$

$$\varepsilon_\infty - \varepsilon' = \left|\frac{1-\alpha}{\beta}\right|\varepsilon'' = B\,\varepsilon''. \tag{4}$$

Réciproquement si ces représentations linéaires sont vérifiées expérimentalement nous pourrons, en général, conclure à l'invariance de F (τ). Il suffit alors de connaître les phé-

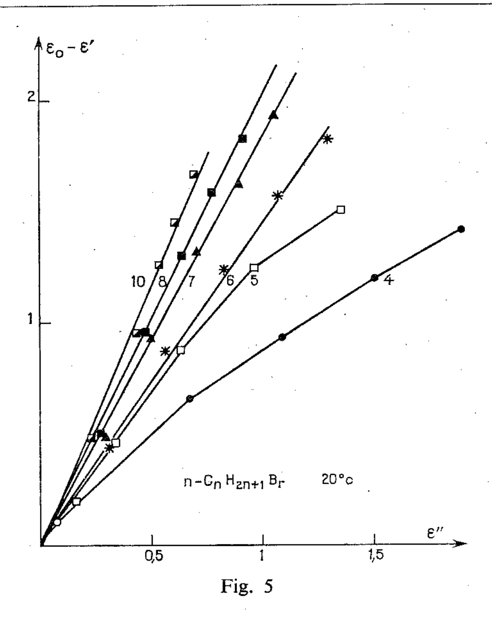


Fig. 5

nomènes de relaxation pour une concentration pour pouvoir en calculer les paramètres dans tout le domaine concerné : c'est le cas des bromures étudiés puisque, d'une part les relations $\varepsilon' - \varepsilon_\infty = A\,\varepsilon''$ et $\varepsilon_0 - \varepsilon' = B\,\varepsilon''$ sont vérifiées dans certains domaines de dilution, et que d'autre part Hennelly, Heston et Smyth [3] ont montré qu'à l'état pur ils présentent une relaxation de type Cole [4]. Il est alors possible de calculer τ_0 et α à partir des valeurs de A et B, déterminées en utilisant la méthode des moindres carrés : les résultats obtenus sont portés dans le tableau.

TABLEAU

$C_nH_{2n+1}Br$	T (°C)	X	α	$\tau_0$ps	$C_nG_{2n+1}Br$	T (°C)	X	α	$\tau_0$ps
4	20	0,6 – 1	0,099	9,7	7	20	0,4 – 1	0,269	22,9
	30	0,6 – 1	0,071	8,6		30	0,4 – 1	0,260	19,3
	40	0,6 – 1	0,074	7,7		40	0,4 – 1	0,239	15,0
	50	0,6 – 1	0,043	6,95		50	0,4 – 1	0,217	13,1
5	20	0,6 – 1	0,181	14,2	8	20	0,4 – 1	0,259	27,4
	30	0,6 – 1	0,120	11,5		30	0,4 – 1	0,255	20,6
	40	0,4 – 1	0,112	10,0		40	0,4 – 1	0,250	17,4
	50	0,4 – 1	0,071	8,9		50	0,4 – 1	0,215	14,0
6	20	0,2 – 1	0,228	16,8	10	20	0,4 – 1	0,270	34,7
	30	0,2 – 1	0,220	14,4		30	0,4 – 1	0,262	28,4
	40	0,2 – 1	0,207	12,6		40	0,4 – 1	0,245	24,2
	50	0,2 – 1	0,182	10,9		50	0,4 – 1	0,237	18,5

Enfin notons que d'autres mélanges présentent un comportement analogue à celui des bromures : c'est, par exemple, le cas du méthanol dilué dans le para-dioxanne qui a été

mesuré à différentes fréquences et concentrations par Johari et Smyth (5). En effet on peut remarquer sur les figures 3 et 4 que, pour chaque fréquence, les intersections des droites $(\varepsilon' - \varepsilon_\infty) = A\,\varepsilon''$ et $(\varepsilon_0 - \varepsilon') = B\,\varepsilon''$ avec les arcs de Cole, correspondant à chaque dilution tracés dans les mêmes coordonnées, déterminent des points équifréquence.

(*) Séance du 10 juin 1974.

(1) Robert et Von Hippel, *J. Appl. Phys.*, 17, 1946, p. 610-616.
(2) R. Gazulla, *Thèse* 3e *cycle*, Montpellier, 1970.
(3) E. J. Hennelly, W. M. Heston et C. P. Smyth, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 4104.
(4) Cole et Cole, *J. Chem. Phys.*, 9, 1941, p. 341.
(5) G. P. Johari, J. Crossley et Cc P. Smyth, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1969, p. 5197.

Laboratoire de Chimie structurale,
Université des Sciences et Techniques
du Languedoc,
place Eugène-Bataillon,
34060 *Montpellier-Cedex.*

CATALYSE. — *Mise en évidence du rôle de la germination dans la formation de mullite à partir de kaolinite.* Note (*) de MM. **Michel Bulens, Jacques Lemaître** et **Bernard Delmon**, présentée par M. Paul Laffitte.

On a mis en évidence un effet accélérateur d'une phase mullite ajoutée au kaolin sur la transformation de la métakaolinite en mullite à 960 et 1 015°C. Un simple contact des particules suffit à provoquer cet effet, ce qui semble confirmer que la germination à la surface des particules de métakaolinite joue un rôle important dans la transformation.

Les étapes principales de la transformation de la kaolinite en mullite sont connues depuis les travaux désormais classiques de G. W. Brindley et M. Nakahira ([1]). Toutefois, une incertitude demeure en ce qui concerne la réaction exothermique du métakaolin observée entre 950 et 1 000°C, zone de température au-dessous de laquelle la mullite n'est normalement pas observée [([1]) à ([5])]. Il semble toutefois que cet effet soit lié aux premières étapes conduisant à la formation de mullite.

Les études cinétiques suggèrent que la première étape de la formation de mullite est limitée par des processus de germination ([6]). La croissance ultérieure des cristaux de mullite serait limité par des phénomènes de diffusion à l'état solide, permettant, notamment, l'expulsion de la silice excédentaire du métakaolin ([7]).

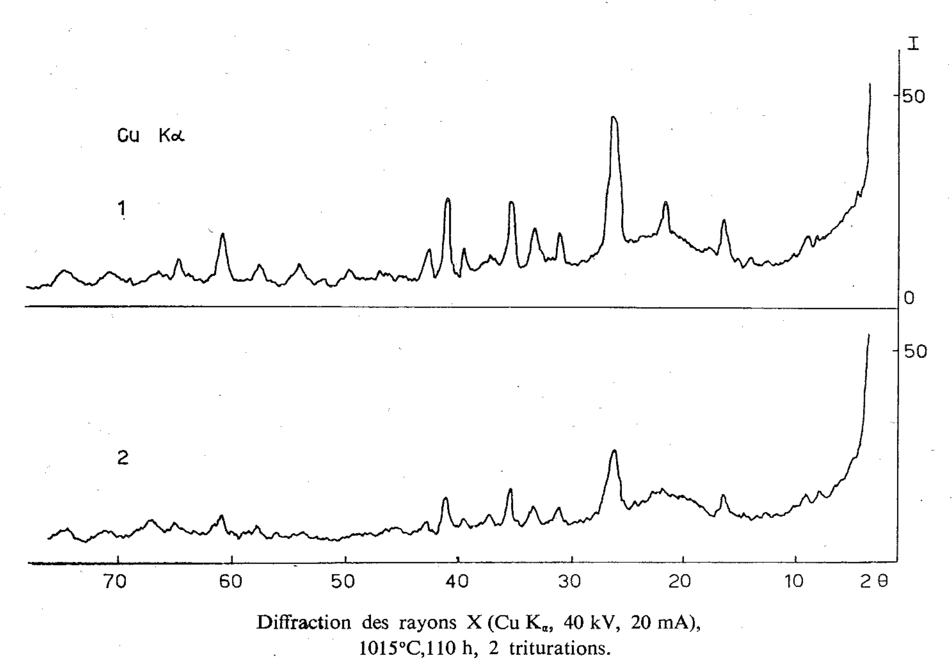
On sait que de petits cristaux de mullite ont été détectés par microscopie électronique à la surface de plaquettes de pseudomorphes de kaolinite chauffées entre 1 000 et 1 200°C [([8]), ([9])]. Une hypothèse serait donc que la germination soit un phénomène localisé à la surface. D'autres observations se rapportent à la formation de mullite sous l'action d'agents minéralisateurs ou d'ajouts en faible concentration [([10]) à ([12])], introduits éventuellement par échange ionique ([13]). Malheureusement, le mécanisme par lequel ces substances agissent n'est pas élucidé, et leur rôle peut tout aussi bien être de favoriser les diffusions que d'amorcer éventuellement la germination.

Nous avons pensé qu'il était possible de vérifier directement si la germination de la mullite avait un rôle cinétique limitatif dans la transformation. Pour cela, il suffit en principe de mettre en évidence un éventuel rôle accélérateur d'une phase mullite ajoutée au kaolin sur la transformation de ce dernier. Il s'agit d'un effet de germination artificielle, l'agent nucléant étant une phase mullite. Pour être probante, l'expérience doit être faite à une température où normalement la mullite n'apparaît que très lentement, en dessous de 1 050°C de préférence.

Le kaolin, d'origine tchécoslovaque, type « Kolloïd », était lavé avec une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène à 10 %. L'agent nucléant essayé était une mullite provenant d'une porcelaine industrielle concassée. Après broyage fin et tamisage, la fraction inférieure à 100 μ était lavée pendant 15 s à l'acide fluorhydrique à 40 %, puis par $NaHCO_3$, lavée soigneusement à l'eau distillée, séchée et calcinée à 1 000°C. Cette poudre présentait le diagramme de rayons X de la mullite pure. Des échantillons de kaolin purs (*témoins*), d'une part, additionnés de 4 % en poids de mullite, d'autre part (*mélanges*), étaient préparés, par broyage pendant 2 h, et chauffés à la température de l'expérience (960 ou 1 015°C

suivant la série d'expériences) pendant des durées de 1 à 5 jours. Durant les essais, certains couples d'échantillons (un mélange et un témoin) ont été retirés plusieurs fois, triturés 1 mn avec une baguette de silice et replacés dans le four.

Avant l'analyse aux rayons X (Cu K_α, 40 kV, 20 mA) les échantillons témoins étaient triturés avec 4,56 % de mullite, proportion qui, compte tenu de la perte de déshydroxytation du kaolin pendant la cuisson, correspond aux 4 % ajoutés avant cuisson dans les



Diffraction des rayons X (Cu K_α, 40 kV, 20 mA), 1015°C,110 h, 2 triturations.

Courbe 1 : Kaolin +4 % de mullite chauffés ensemble (M).

Courbe 2 : Kaolin chauffé seul puis additionné de 4,56 % de mullite avant l'analyse (T).

mélanges. La somme, S, des surfaces de 7 pics correspondant à la mullite (5,43; 3,41; 2,88; 2,69; 2,54; 2,21 et 1,52 Å) était prise comme mesure de la concentration en mullite dans les échantillons. L'augmentation C de concentration dans les mélanges par rapport aux témoins était exprimée par le rapport suivant, où S_M et S_T représentent respectivement les surfaces des pics pour les mélanges et pour les témoins

$$C = \frac{S_M - S_T}{S_T}.$$

La figure indique la différence d'allure des spectres d'un mélange (courbe 1) et d'un témoin (courbe 2). Le tableau résume les résultats obtenus.

Le tableau montre clairement que la présence de mullite ajoutée augmente la proportion de mullite formée pendant le chauffage. Le fait que l'augmentation C est d'autant plus grande que le nombre de triturations est plus élevé suggère que le fait de multiplier les contacts entre particules de mullite et particules de métakaolin est favorable.

Ces expériences démontrent donc un rôle limitatif des processus de germination de la phase mullite aux températures considérées. Il est remarquable qu'un simple contact des

TABLEAU

Température (°C)	Temps de chauffage (h)	Triturations (nombre)	Augmentation de teneur en mullite (C) (%)
1 015.............	110	0	27
1 015.............	88	1	76
1 015.............	110	2	81
960.............	76	6	40
960.............	76	8	41
960.............	76	8	49

particules de mullites et de la métakaolinite amorce cette germination. Sans exclure en aucune manière la possibilité de germination dans la masse, ce fait montre toutefois que la cinétique de germination de la mullite à la surface des grains de métakaolinite peut avoir un effet très sensible sur la transformation globale.

(*) Séance du 24 juin 1974.

(1) G. W. Brindley et M. Nakahira, *J. Amer. Cer. Soc.*, 42, (7), 1959, p. 311-324.
(2) M. D. Glass, *Amer. Mineral.*, 39, 1954, p. 193.
(3) N. C. Schieltz et M. R. Soliman, 13 *th Nat. Conf. Clays Clay Minerals*, Madison, Wis., 1964, p. 419.
(4) P. S. Nicholson, *J. Amer. Cer. Soc.*, 53, 1970, p. 237.
(5) F. Freund, *Ber. Deut. Ker. Ges.*, 37, 1960, p. 209-218.
(6) J. .F Duncan, K. J. D. Mackenzie, P. K. Foster, *J. Amer. Cer. Soc.*, 52, (2), 1969, p. 74-77.
(7) R. F. Davis et J. A. Pask, *Mullite* in *High Temperature Oxides IV*, Academic Press, New York, 1971, p. 48-49.
(8) J. J. Comer, *J. Amer. Cer. Soc.*, 43, (7), 1960, p. 378-384.
(9) J. J. Comer, *J. Amer. Cer. Soc.*, 44, (11), 1961, p. 561-563.
(10) A. Bien et W. L. de Keyser, *Clay Minerals Bulletin*, 5, n° 28, 1962, p. 80-89.
(11) S. P. Chaudhuri, *Trans. Indian Ceram. Soc.*, 28, 1969, p. 24.
(12) V. R. Palmeri, *J. Soc. Glass Tech.*, 36, 1952, 25-28 N (traduit de *Amer. Soc. Cient. Argent.*, 152, 1951, p. 127).
(13) K. J. D. Mackenzie, *Trans. Brit. Cer. Soc.*, 68, (3), 1969, p. 97-101.

Laboratoire de Chimie du Solide et de Catalyse,
Université Catholique de Louvain,
Kardinaal Mercierlaan, 92,
3030 *Heverlee, Belgique.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Etude exploratoire concernant l'insertion des bromures et des iodures métalliques dans le graphite.* Note (*) de M[lle] **Corinne Balestreri**, MM. **René Vangelisti, Jean Melin** et **Albert Herold**, présentée par M. Georges Champetier.

Des essais effectués dans un large domaine de température ont montré que l'insertion dans le graphite est beaucoup moins fréquente pour les bromures que pour les chlorures; celle du tribromure d'aluminium a été confirmée, et des composés inédits du graphite avec les tribromures de gallium et d'or ont été synthétisés. L'insertion est favorisée par la présence de brome libre et conduit à des combinaisons ternaires graphite-bromure-brome. L'insertion des iodures n'a pu être obtenue.

L'insertion des chlorures métalliques dans le graphite a fait l'objet de nombreux travaux, par contre celle des bromures et des iodures est peu décrite dans la littérature. Seules quelques données fragmentaires [(1), (2), (3)] et une étude détaillée des composés graphite-tribromure d'aluminium [(4), (5), (6)] ont été publiées. Il était donc intéressant d'entreprendre une série d'essais qualitatifs avec ces halogénures [(7), (8)].

Ces réactions ont été effectuées dans le *tube à deux boules* classique (9) sur des graphites naturels de granulométrie variable ou des graphites pyrolytiques. Les halogénures sont des produits commerciaux de pureté garantie ou des produits préparés par action directe de l'halogène sur le métal. Dans certains cas le bromure métallique a été obtenu par échange de brome entre le bromure de plomb et le métal.

Les domaines de température explorés sont aussi étendus que possible et dépendent des réactifs. Leur limite supérieure est imposée par la température de fusion des verres utilisés ou par leur résistance à la pression. Après des temps convenables de réaction, le graphite est pesé, soumis à un test d'exfoliation et à l'analyse radiocristallographique.

Les essais ont eu lieu :

— en phase vapeur par action directe de l'halogénure métallique en présence d'halogène libre pour $CuBr_2$, $AuBr_3$, $ZrBr_2$, $CdBr_2$, $HgBr_2$, HgI_2, BBr_3, $AlBr_3$, AlI_3, $GaBr_3$, GaI_3, $InBr_3$, InI_3, $TlBr_3$, $TiBr_4$, TiI_4, $ZrBr_4$, ZrI_4, SbI_3, BiI_3, $NbBr_5$, NbI_5, $TaBr_5$, TaI_5, WBr_5, $CoBr_2$, $CrBr_3$, CrI_3;

— en phase liquide dans une solution d'halogénure dans l'halogène pour $CuBr_2$, $AuBr_3$, $AlBr_3$, $GaBr_3$, $SbBr_3$.

Aucune réaction d'insertion n'a pu être observée avec les iodures, même en présence d'iode libre.

Quelques bromures ($AlBr_3$, $GaBr_3$, $AuBr_3$) qui réagissent faiblement en phase vapeur donnent des produits beaucoup plus riches lorsqu'on fait agir sur le graphite une solution concentrée d'halogénure dans le brome à des températures voisines de 100°C. Les réactions conduisent à des composés ternaires graphite-halogénure-brome dont les caractéristiques sont données dans le tableau ci-après.

Les résultats négatifs obtenus dans de nombreux essais doivent être interprétés avec prudence et n'excluent pas la formation de composés lamellaires dans des conditions expérimentales différentes. Ils permettent toutefois d'affirmer que l'insertion des bromures est moins fréquente que celle des chlorures; celle des iodures n'a pu être obtenue.

Cette étude a permis de mettre en évidence des composés d'insertion inédits du graphite avec les tribromures de gallium et d'or. La présence d'halogène libre paraît indispensable à l'insertion de ces halogénures. Les distances interplanaires, soient 10,20 Å pour $AlBr_3$

TABLEAU

Réactif	Prise de masse ou composition	Coloration du produit	Stade	Période d'identité $\vec{I}_c$ selon l'axe $\vec{c}$ du graphite initial (Å)
$AlBr_3$ en phase vapeur.	$C_{18}AlBr_3$	Noire	2	13,40
	$C_{33}AlBr_3$		4	20,10
$AlBr_3$ en solution dans le brome...........	$\frac{\Delta m}{m_0} = 380$ à 700 %	Noire à reflets vert foncé	1	10,20
	(C_9AlBr_3, Br_2) (*)		1	10,24
	($C_{24}AlBr_3$, $Br_{0,3}$) (*)		2	13,35
	($C_{5-6}Br\ (AlBr_3)_{0,2}$) (*)		2	13,58 à 13,72
$GaBr_3$ en phase vapeur.	$\frac{\Delta m}{m_0} \simeq 56$ %	Noire	Mélange 4 et 5	19,85 et 23,20
$GaBr_3$ en solution dans le brome...........	$\frac{\Delta m}{m_0} = 350$ à 450 %	Bleu noir		
	Produit instable et fugitif		1	10,22
	$C_{13}GaBr_3Br_{2,5}$		2	13,55
	$C_{16,5}GaBr_3Br_{2,2}$		2	13,38
$AuBr_3$ en solution dans le brome...........	$\frac{\Delta m}{m_0} \simeq 200$ %	Bleue	Mélange 1 et 2	6,90 et 10,25

(*) Résultats publiés par T. Sasa, Y. Takahashi et T. Mukaibo ([5]).

et 10,22 Å pour $GaBr_3$, sont très voisines, mais plus élevées que celles mesurées pour les trichlorures correspondants (9,54 et 9,56 Å). L'augmentation de la taille des halogènes et la diminution de leur électronégativité pourrait expliquer cette différence.

Les distances interplanaires mesurées sur les composés des halogénures d'or, soient 6,90 Å pour $AuBr_3$ et 6,80 Å pour $AuCl_3$ sont plus faibles que celles relatives aux composés du graphite avec les halogènes correspondants [7,05 Å pour les composés du brome ([10]) et 6,70 Å, pour les composés du chlore, valeur déduite par extrapolation des mesures dilatométriques effectuées par Juza ([11])]. Ces résultats donnent à penser que le tribromure d'or est inséré sous forme de molécules planes Au_2Br_6 comme cela avait été proposé pour le trichlorure ([12]).

(*) Séance du 17 juin 1974.

([1]) W. RÜDORFF et H. SCHULZ, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 245, 1940, p. 121.
([2]) R. C. CROFT, *Austral J. Chem.*, 9, 1956, p. 184.
([3]) B. BACH et A. R. UBBELHODE, *Proc. Roy. Soc. London*, A 325, 1971, p. 437.
([4]) T. SASA, Y. TAKAHASHI et T. MUKAIBO, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 45, 1972, p. 937.
([5]) T. SASA, Y. TAKAHASHI et T. MUKAIBO, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 45, 1972, p. 2250.
([6]) T. SASA, Y. TAKAHASHI et T. MUKAIBO, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 45, 1972, p. 2267.
([7]) R. VANGELISTI, *Thèse* 3e *cycle*, Nancy, juillet 1972.
([8]) C. BALESTRERI, *Thèse* 3e *cycle*, Nancy, décembre 1973.
([9]) A. HEROLD, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1955, p. 999.
([10]) W. RÜDORFF, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 245, 1941, p. 383.
([11]) R. JUZA, P. JÖNCK et A. SCHNECKENBECHER, *Zeit. für anorg. and allg. Chemie*, band 292, 1957.
([12]) R. VANGELISTI et A. HEROLD, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 1109.

Université de Nancy,
Laboratoire de Chimie minérale appliquée,
Case officielle n° 140,
54037 *Nancy-Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse et stéréochimie d'amino-3 chromanols-4 et d'amino-3 chromannes* (1). Note (*) de Mme **Nicole Sarda**, Mlle **Annie Grouiller** et M. **Henri Pacheco**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Divers amino-3 chromanols-4 et amino-3 chromannes (tableaux I et II) ont été synthétisés et leur stéréochimie déterminée par RMN. Ils présentent des propriétés stimulantes du système nerveux central.

Dans notre laboratoire, des travaux ont été réalisés, concernant la synthèse, la structure et l'activité pharmacologique : d'aryl-alkylamines (2), d'arylamino-éthanols et propanols (3), d'amino-2 tétralols-1 (4), d'amino-3 flavanols-4 (5). De tels composés sont apparentés, suivant leur structure, à la dopamine, l'amphétamine, l'adrénaline, la noradrénaline ou l'éphédrine.

La même motivation pharmacologique nous a conduits à poursuivre cette étude en série amino-3 chromanol et amino-3 chromanne.

Des recherches, parallèles aux nôtres [(6), (7)], ont abouti à la synthèse de produits voisins :

— amino-3 ou 4 dichloro-6.8 ou méthoxy-5, dichloro-6.8 chromannes : hypnotiques (8); amino-3 chromanones : inhibitrices de la sécrétion gastrique (9); amino-3 méthyl-2 chromannes : antidépresseurs (10); amino-3 chromanols-4 *cis* et *trans* : sympathomimétiques (11); amino-3 chromannes di ou trisubstitués, stimulants du système nerveux central (12).

Nous avons obtenu (tableaux I et II) des amino-3 chromanols (**4** *a*, **4** *b*, **8**, **10**, **11**) et des amino-3 chromannes nouveaux (**6**, **7**, **9**, **12**) par des voies synthétiques différentes de celles utilisées par d'autres auteurs.

TABLEAU I

TABLEAU II

Composés	R^1	R^2	R^3	R	R′
1 à **8** (*).........	CH_3	H	H	–	–
	H	CH_3	H	–	–
	H	OCH_3	H	–	–
	H	Cl	H	–	–
	H	H	CH_3	–	–
	H	H	OCH_3	–	–
	H	H	Cl	–	–
	H	CH_3	CH_3	–	–
	H	Cl	Cl	–	–
9................	H	H	H	H	H (**)
	H	H	H	H	CH_3
	H	H	H	H	C_6H_5
	H	H	H	H	$CH_2OC_6H_5$
	H	H	H	CH_3	CH_3
	H	CH_3	H	H	C_6H_5
	H	OCH_3	H	H	C_6H_5
10...............	H	H	H	H	H
	H	H	CH_3	H	H
11...............	H	H	H	–	–
12...............	H	H	H	–	–
	H	OCH_3	H	–	–
	H	CH_3	H	–	–

(*) pour le composé **6** on a aussi $R^1 = R^3 = H$, $R^2 = OH$.
(**) N-formylation avec HCOOH et Ac_2O et réduction par $LiAlH_4$.

La matière première est dans tous les cas le chlorhydrate d'amino-3 chromanone-4 **1** ([9]).

a. **1** est converti en acétamido-3 chromanone-4 **2** qui est ensuite réduite par le borohydrure de potassium en acétamido-3 chromanol-4 **3**. Celui-ci est hydrolysé en un mélange d'amino-3 chromanols-4 3-4 *cis* et 3-4 *trans* : **4** *a* et **4** *b*, en proportion variable selon la nature des substituants et les conditions d'hydrolyse.

– Si $R^1 = CH_3$; $R^2 = R^3 = H$ on obtient l'amino-3 méthyl-2 chromanol-4 3-4 *cis*.

b. **1** est réduit par le borohydrure de potassium, en un mélange des deux amino-3 chromanols-4 : **4** *a* et **4** *b*, en proportions variables (50 à 70 % de composé 3-4 *trans*, selon les substituants).

– Si $R^1 = CH_3$, $R^2 = R^3 = H$, on obtient seulement l'amino-3 méthyl-2 chromanol-4 3-4 *trans*.

Lorsque l'hydrolyse ou la réduction donne un mélange *cis-trans*, par cristallisation répétée, chacun des deux isomères peut être isolé.

Lorsque : $R^1 = H$, R^2 ou $R^3 = OCH_3$ ou Cl, la séparation des amino-3 chromanols est difficile après l'hydrolyse chlorhydrique, et se complique par le fait que les acétamido-3 méthoxy-6 ou 7 chromanols donnent dans les conditions expérimentales respectées, des produits de déshydratation déjà signalés dans la littérature ([11]).

Le manque de stéréospécificité de ces deux voies, en série chromannique, contrairement aux séries déjà étudiées [(4), (5)] nous a incités à mettre au point une méthode d'obtention sélective de chacun des isomères des amino-3 chromanols envisagés : par hydrogénation catalytique de **1** en présence de palladium sur sulfate de baryum (5 %), en milieu méthanolique avec HCl 0,1 N, l'amino-3 chromanol-4 obtenu a la configuration 3-4 *cis*.

La réduction des acétamido-3 chromanones-4 **2** a permis d'accéder à des composés nouveaux :

a. les acétamido-3 chromannes **5** par hydrogénation catalytique selon une adaptation de la méthode de Rosenmund et Karg (13). Leur hydrolyse chlorhydrique conduit aux amino-3 chromannes **6** et leur réduction, aux éthylamino-3 chromannes **7**;

b. les éthylamino-3 hydroxy-4 chromannes **8**.

Différentes substitutions nucléophiles sur la fonction amine ont été effectuées selon des méthodes chimiques classiques :

— l'action d'aldéhydes ou de cétones variés sur **4** ou **6** suivie d'une hydrogénation sur catalyseur « Adams » conduit à des dérivés N-alcoylés **9** ou **10**;

— par réaction de Leuckart sur **4** ou **6** on obtient des composés N-diméthylés **11** ou **12**.

Les dérivés N-phtaloylés de l'amino-3 chromanone-4 et amino-3 chromanne ont été aussi synthétisés.

Tous les composés obtenus (tableau II) ont une analyse élémentaire en accord avec les formules proposées; ils ont été caractérisés par leur spectre infrarouge et leur configuration déterminée par RMN :

Lorsque $R^1 = H$, les amino-3 chromanols-4, de configuration relative 3-4 *cis*, ont une constante de couplage $J_{H-3,4}$ qui varie entre 2,5 et 3,5 Hz, et les amino-3 chromanols de configuration relative 3-4 *trans*, une constante de couplage $J_{H-3,4}$ qui varie entre 3,8 et 6 Hz. Les amino-3 chromannes ont des constantes de couplage : $J_{H-3a,4a}$ de l'ordre de 5 à 6 Hz, $J_{H-3a,4e}$ de l'ordre de 1,25 Hz et $J_{H-4a,4e}$ de l'ordre de 17 Hz. La présence de deux conformères (fonction amine axiale ou équatoriale) pour une conformation demi-chaise de ces molécules, peut expliquer la faible valeur de toutes les constantes de couplage $J_{H-3,4}$ trouvées, sauf dans le cas où la fonction amine est phtaloylée ($J_{H-3,4}$ en accord avec la théorie, pour une orientation équatoriale du substituant).

Mais si $R^1 = CH_3$, $R^2 = R^3 = H$, les valeurs de $J_{H-3,4}$ trouvées sont en accord avec la théorie; pour l'amino-3 méthyl-2 chromanol 3-4 *trans* : $J_{H-3,4} = 9$ Hz; pour l'amino-3 méthyl-2 chromanol 3-4 *cis* : $J_{H-3,4} = 6$ Hz.

Les amino-3 chromanols-4 et amino-3 chromannes ont montré des propriétés excitantes du système nerveux central, plus ou moins prononcées (14). Les produits : éthylamino-3 méthyl-6 chromanol-4, amino-3 chromanne, amino-3 méthyl-6 chromanne, administrés au rat en injection intrapéritonéale, déterminent (10 mg/kg) une excitation de type amphétaminique.

(*) Séance du 5 juin 1974.

(1) Recherches effectuées dans le cadre d'un contrat INSERM/INSA, n° 714.183.

(2) R. Violland, N. Violland-Duperret et H. Pacheco, *Chim. Thér.*, 1971, p. 196-202.
(3) G. Grizzard, L. Cronenberger et H. Pacheco, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1973, p. 1070-1078.
(4) R. Violland, N. Violland-Duperret et H. Pacheco, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 307-311.
(5) N. Sarda, A. Grouiller, H. Pacheco et A. Cier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 3183-3193.
(6) N. Sarda, A. Grouiller et H. Pacheco, *Bull. Soc. chim. Fr.*, Pli cacheté, 1972, n° 1785.

(7) N. SARDA, A. GROUILLER et H. PACHECO, *Bull. Soc. chim. Fr.*, Pli cacheté, 1973, n° 1839.
(8) E. WÜLFERT, *Thèse* 50/300/1968/222, Paris.
(9) D. HUCKLE, I. M. LOCKHART, M. WRIGHT, *J. Med. Chem.*, 12, n° 2, 1969, p. 277-279.
(10) I. M. LOCKHART, Brevet Brit., 1, 168, 228 (Cl CO7 d), 22 octobre 1969.
(11) H. H. KELLER et F. ZYMALKOWSKI, *Arch. Pharm.*, 304, n° 7, 1971, p. 543-551.
(12) I. M. LOCKHART et S. A. FOARD, *J. Med. Chem.*, 15, n° 8, 1972, p. 863-864.
(13) K. W. ROSENMUND et E. KARG, *Chem. Ber.*, 75, 1942, p. 1850-1859.
(14) Essais pharmacologiques effectués par A. Cier, Laboratoire de pharmacologie, Faculté de Médecine et de Pharmacie, 69000 Lyon.

Institut National des Sciences appliquées de Lyon,
20, *avenue Albert-Einstein,*
69621 *Villeurbanne.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réaction de double addition des organomagnésiens sur le groupe thiocarbonyle.* Note (*) de M. **Michel Dagonneau**, présentée par M. Henri Normant.

Il est mis en évidence une réaction de double addition d'organomagnésiens sur le groupe thiocarbonyle de la thiobenzophénone. L'organométallique intermédiaire, résultant de l'addition thiophile du magnésien, se réarrange sous l'effet de divers solvants (N-méthyl pipéridine, N-méthyl morpholine, dioxanne) pour donner avec un bon rendement le composé de double addition.

Au cours de l'étude de l'action des organomagnésiens sur le groupe thiocarbonyle des thiocétones **1**, il a parfois été mis en évidence, outre l'addition thiophile [(1)-(9)] (composés **2**), l'addition sur le carbone [(7), (9), (10), (11)] (composés **3**), la réduction [(3), (5), (6), (7), (11)] (composés **4**), l'ènethiolisation [(3), (5), (6)] (composés **5**), la double addition du reste R de l'organométallique sur le soufre et sur le carbone (composés **6**).

$R_1R_2C{=}S$ (**1**) —1) RMgX, 2) H_2O→ $R_1R_2C(SR)H$ (**2**), $R_1R_2C(SH)R$ (**3**), $R_1R_2C(SH)H$ (**4**), ènethiol $R_1(SH)C{=}$ (**5**), $R_1R_2C(SR)R$ (**6**)

Ceci a été observé sur la thiopinacolone et la diisopropylthiocétone (3), sur la thiopivalophénone (7), sur la tétraméthyl-2.2.4.4 cyclobutane dithione (8), la tétraméthyl-2.2.4.4 cyclobutanone-1 thione-3 (12) et le thiobenzophénone (9). Les halogénures de méthyl-magnésium présentent seuls ce comportement dans les conditions normales (rapport des concentrations : [organomagnésien]/[thiocétone] ~ 5). Le bromure de méthyl-magnésium se montre plus réactif que l'iodure correspondant.

Le THF favorisant cette réaction par rapport à l'éther [(7), (9)], nous avons tenté d'effectuer la réaction avec d'autres magnésiens et de préciser le rôle du solvant sur le rendement en composé de double addition **6**. La thiobenzophénone a été choisie pour cette étude car cette thiocétone n'est pas réduite par les organomagnésiens (9) et n'est pas ènethiolisable.

Nous avons ajouté *in situ* au mélange de thiobenzophénone et d'organomagnésien dans le THF ou l'éther divers solvants possédant des doublets libres, les conditions de concentration des réactifs étant indiqués dans le tableau (13).

La double addition est observée dans les magnésien; linéaires ($R = C_2H_5$, n-C_3H_7, n-C_4H_9) par addition de solvant « basique » dans le THF. Divers essais effectués par addition de dioxanne au mélange réactionnel de bromure de *t*-butyl-magnésium, de bromure d'*iso*-propyl-magnésium ou d'*iso*-amyl-magnésium dans le THF n'ont pas conduit au composé de double addition **6** : seul le produit correspondant à l'addition thiophile **2** est isolé.

Il est connu que le dioxanne précipite l'halogénure de magnésium pour former le dialkylmagnésium par déplacement de l'équilibre de Schlenk (14). Nous avons préparé le diéthyl-magnésium de cette manière et obtenu pratiquement le même rendement (83 %) en composé de double addition par addition de la thiobenzophénone à cet organométallique

Action de divers solvants sur la réaction des organomagnésiens avec la thiobenzophénone.

Solvant de départ	Solvant ajouté ([a])	Magnésien de départ ([b])	Double addition (CPV) (%)
éther........	–	C_2H_5MgBr	0
THF........	–	»	0 ([c])
éther........	dioxanne	»	0
THF........	N-méthyl pipéridine	»	26
THF........	N-méthyl morpholine	»	76
THF........	dioxanne	»	87 ([d])
THF........	dioxanne	n-C_3H_7MgBr	80
THF........	dioxanne	n-C_4H_9MgBr	57

([a]) 6 cm^3, 15 mn après la fin de l'addition de la thiocétone à l'organométallique. Les rendements sont sensiblement les mêmes, que l'hydrolyse soit effectuée aussitôt ou au bout de 2h.

([b]) Rapport des concentrations [organométallique]/[thiocétone] voisin de 5, solution normale.

([c]) On observe respectivement 20 et 90 % de composé d'addition sur le soufre **2** ([9]).

([d]) Dans les mêmes conditions, on observe 86 % de double addition sur la thiopivalophénone ([7]).

dans le mélange THF/dioxanne. Il semble donc que la réaction procède en deux étapes : tout d'abord addition thiophile normalement observée, puis nouvelle attaque de R sur le carbone, provoquée par l'addition de dioxanne ou de solvants analogues.

La précipitation de MgX_2 par le dioxanne *in situ* peut conduire à la formation du magnésien dissymétrique **7** également obtenu par addition directe de R_2Mg sur la thiocétone. Ce magnésien doit conduire a composé de double addition **6** par transfert intra ou intermoléculaire de R du métal au carbone.

$R_1R_2C{=}S$ (**1**) —RMgX→ $R_1R_2C(SR)(MgX)$ —RMgX, dioxanne, $-MgX_2$→ $R_1R_2C(SR)(MgR)$ (**7**) —?→ $R_1R_2C(SR)(R)$ (**6**)

$R_1R_2C(SR)(MgX)$ —H_2O→ **2**

On peut exclure un mécanisme ionique car le carbanion potentiel de R_2Mg (ou de RMgX) n'a aucune tendance à réagir avec le centre négatif créé sur le carbone du thiocarbonyle à la suite de l'addition thiophile.

Nos précédentes observations de radicaux libres effectuées sur le système thiocétone-organomagnésien [([15]), ([16]), ([8])] suggèrent la possibilité d'un mécanisme radicalaire; cependant le passage du magnésien **7** au sulfure **6** n'apparait pas clairement. Il est possible que le solvant, qui joue un rôle important dans la structure et les réactions des organomagnésiens ([17]), participe à cette étape et contribue à la capture de l'atome de magnésium.

(*) Séance du 17 juin 1974.

(1) P. Beak et J. W. Worley, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 1970, p. 4142.
(2) P. Beak et J. Worley, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94, 1972, p. 597.
(3) D. Paquer et J. Vialle, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 589.
(4) M. Dagonneau et J. Vialle, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 2067.
(5) M. Dagonneau, D. Paquer et J. Vialle, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1973, p. 1699.
(6) P. Metzner et J. Vialle, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1973, p. 1703.
(7) M. Dagonneau, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 1683.
(8) M. Dagonneau, P. Metzner et J. Vialle, *Tetrahedron Letters*, 1973, p. 3675.
(9) M. Dagonneau et J. Vialle, *Tetrahedron*, 1974 (sous presse).
(10) M. Dagonneau et J. Vialle, *Tetrahedron*, 30, 1974, p. 415.
(11) V. Rautenstrauch, *Helv. Chim. Acta*, 57, 1974, p. 496.
(12) D. Paquer, Communication personnelle.
(13) En présence d'un fort excès ([magnésien]/[thiocétone] < 10) de bromure d'éthyl-magnésium ou de bromure de *n*-propyl-magnésium on observe la double addition dans le THF seul, sur la thiobenzophénone (9) et la thiopivalophénone (7).
(14) W. Schlenk et W. Schlenk, *Jun. Ber.*, 62, 1929, p. 920.
(15) M. Dagonneau, J. F. Hemidy, D. Cornet et J. Vialle, *Tetrahedron Letters*, 1972, p. 3003.
(16) M. Dagonneau et J. Vialle, *Tetrahedron Letters*, 1973, p. 3017.
(17) E. C. Ashby, *Quat. Rev.* (London) 21, 1967, p. 259.

Département de Chimie,
Université de Caen,
14032 *Caen-Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Formation stéréosélective d'aziridines à partir d'oximes. Évidence d'un intermédiaire nitrène.* Note (*) de MM. **Romuald Bartnik** et **André Laurent,** présentée par M. Henri Normant.

Il est montré que la formation d'aziridines par action de réactif de Grignard n'est plus stéréospécifique lorsque la différence d'encombrement entre les groupes R^1 et Φ de l'oxime cesse d'être importante.

L'isolement de phényl 2 alkyl 3 indole permet de mettre en évidence la formation d'un nitrène au cours de cette réaction. La formation de ce nitrène est régiospécifique.

La formation d'aziridine, par action de réactif de Grignard sur les oximes **1** s'effectue par l'intérmédiaire d'une azirine **2**.

Lorsque R^1 est un hydrogène ou un groupe méthyle, la réaction est *stéréospécifique* ([1]), l'addition du réactif de Grignard a lieu seulement du côté du plan de l'azirine le moins encombré (voie A) **3**.

RÉSULTATS. — 1° Lorsque R^1 est un groupe éthyle ou isopropyle (R^1 = Et ou IsoPr), la réaction est *stéréosélective*; les deux aziridines diastéréoisomères **3** et **4** se forment (tableau).

TABLEAU

Rendements et pourcentages relatifs des aziridines 3 *et* 4

	1 R^1 = Et ([a])			**1** R^1 = IsoPr ([b])		
RMgBr	Rdt	**3**	**4**	Rdt	**3**	**4**
R = Me.......	30	75	25	16	25	75
R = Et.......	18	75	25	0	–	–

([a]) Rapport d'isomères E/Z = 74/27.
([b]) Rapport d'isomères E/Z = 43/57.

Ces résultats montrent que lorsque R^1 = Et, l'addition de RMgBr a lieu préférentiellement du côté du plan de l'aziridine **2** qui contient l'éthyle (voie A); par contre, quand R^1 = IsoPr, l'attaque de RMgBr s'effectue préférentiellement du côté du phényle (voie **B**).

2° Les aziridines 3 et **4** sont toujours accompagnées de 1 à 3 % de phényl-2 alkyl-3 indole **6** (alkyl = Et ou IsoPr). Les composés indoliques **6** proviennent de la formation

d'un vinyl nitrène **5** qui conduit soit à l'azirine **2**, soit à une réaction de substitution électrophile sur le noyau aromatique.

Par action de EtMgBr sur l'oxime **1** (R^1 = Et) de configuration Z (OH syn phényle), il ne se forme ni aziridine ni composé indolique. Cela montre que la formation du nitrène est *régiospécifique*. Elle n'est possible qu'avec l'isomère E, elle doit donc nécessiter un état de transition cyclique.

Ø R¹ C–CH N Ø OH 1E → [Ø R¹ C⋯C N Ø O MgBr MgBr] → Ø R¹ C = C |N| 5 → 2 → 3 + 4 ; → Ø R¹ HN 6

Lorsque R = Et et R^1 = Iso Pr (tableau), il ne se forme ni composé indolique ni aziridine. Cela doit provenir de l'impossibilité d'arrachement de l'hydrogène porté par le carbone α, par suite de gêne stérique entre les réactifs.

Remarque. — Nous avons en outre mis en évidence la formation d'alkyl désoxybenzoine **7** (Rdt ~ 30 à 60 %) et d'alkylbenzoine **8** (Rdt ≦ 10 %).

Ø–C(=O)–CH(Ø)(R) **7** Ø–C(=O)–C(OH)(Ø)(R¹) **8** Ø–C(=O)–R¹ **9**

7 provient d'une réaction de désoxymation s'effectuant par l'intermédiaire d'une imine (2). L'origine de **8** n'a pas été élucidée. Par action du bromure d'éthylmagnésium, il se forme, en outre, du benzonitrile, du benzamide et de l'alkyl phényl cétone **9**. Ces trois composés proviennent vraisemblablement du même intermédiaire que **8**.

— Les analyses et les spectres (infrarouge, RMN, masse) sont conformes pour tous les composés décrits.

Le gouvernement français a octroyé une bourse à R. B. Ce travail a été effectué dans le cadre d'un contrat D. G. R. S. T. n° 72.7.0777.

(*) Séance du 17 juin 1974.

(1) G. Alvernhe et A. Laurent, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 3003.
(2) G. Alvernhe et A. Laurent, *Tetrahedron letters*, 1972, p. 1007.

R. B. : *Institut de Chimie, Université de Lodz, Narutowicza* 68, 90 136 *Lodz, Pologne;*

A. L. :

Laboratoire de Chimie organique III, Université Claude Bernard, 43, *boulevard du* 11-*Novembre* 1918, 69621 *Villeurbanne.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des réactifs nucléophiles sur des dérivés de la bicyclo-*(3.2.1) *octène*-3 *one*-2. *Réactivité des ions méthylate sur la bromo*-3 *bicyclo*-(3.2.1) *octène*-3 *one*-2. Note (*) de MM. **Bernard Cheminat** et **Bernard Mege**, présentée par M. Ivan Peychès.

L'action de MeONa, en milieu MeOH anhydre, sur la bromo-3 bicyclo-(3.2.1) octène-3 one-2 donne lieu à deux évolutions principales faisant suite à l'addition conjuguée de MeOH. La première conduit à un cétal α-hydroxylé β-méthoxylé par l'intermédiaire d'un époxy-éther; la seconde à une bicyclo-(3.2.1) octanone-2 αβ-diméthoxylée. La structure des produits permet de préciser le mécanisme et la stéréochimie de ces réactions.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons présenté nos premiers résultats concernant l'action des ions thiolate sur la bromo-3 bicyclo-(3.2.1) octène-3 one-2 (I). Poursuivant l'étude de la réactivité de ce substrat, nous envisageons ici d'observer son comportement en présence de méthylate de sodium.

Il a été mentionné ([2]) que l'action de MeONa sur une cétone α, β-éthylénique α-halogénée conduit à un produit de substitution : l'énone α-méthoxylée. Toutefois, la première étape étant l'addition conjuguée de MeOH, c'est la réactivité de la cétone α-halogénée β-méthoxylée intermédiaire en présence de MeONa qu'il faut considérer. Les réactions d'alcoolates alcalins sur les α-halogénocétones ont fait l'objet de nombreux travaux [([3]), ([4]), ([5])]; les évolutions possibles sont nombreuses, parfois compétitives ([6]) (réarrangement de Favorskii, formation d'époxy-éther et d'hydroxycétal, obtention d'α-alcoxy-cétone, ...).

A. Résultats. Structure des produits :

(I) : Y = Br
(II) : Y = OMe

(III)

(IV)

(V)

Le substrat (I), en solution dans le méthanol parfaitement anhydre, est soumis à l'action d'un équivalent de MeONa, pendant 48 h à température ambiante. On obtient un mélange

réactionnel assez complexe (CPV analytique), dont la composition évolue notablement avec le temps. La CPV préparative cependant permet d'en séparer les deux principaux constituants :

— Un α-hydroxy-cétal β-méthoxylé peu stable ($F_{déc}$. 58-59°), auquel nous avons attribué la structure (III).

Infrarouge : 3 520, 1 160, 1 147, 1 115, 1 098, 1 073 cm^{-1}.

RMN : OMe : $\delta=3{,}23.10^{-6}$ (s), $\delta=3{,}32.10^{-6}$ (s), $\delta=3{,}38.10^{-6}$ (s); OH : $\delta=2{,}47.10^{-6}$ H_3 : $\delta=3{,}35.10^{-6}$ [d élargi, J (H_3-H_4=7,8 Hz]; H_4 : $\delta=2{,}86.10^{-6}$ [dd, J(H_4-H_3)=7,8 Hz, J (H_4-H_5)=3,4 Hz].

— Une cétone α, β-diméthoxylée correspondant à la structure (V).

Infrarouge : 1 743, 1 157, 1 140, 1 110, 1 098, 1 070, 1 059 cm^{-1}.

RMN : OMe : $\delta=3\ 13.10^{-6}$ (s), $\delta=3{,}28.10^{-6}$ (s); H_3 : $\delta=3{,}33.10^{-6}$ [d, J (H_3-H_4)=7,7 Hz]; H_4 : $\delta=2{,}54.10^{-6}$ [ddd mal résolu, J (H_4-H_3) ~ 7,7 Hz, J (H_4-H_5) ~ 3,7 Hz, J (H_4-H_{8anti}) = 2,5 Hz].

Microanalyse : $C_{10}H_{16}O_3$.

La forte valeur de ν (C=0) de ce composé, — comparée à celle de la bicyclo-(3.2.1) octanone-2 —, confirme ([7]) la présence d'un groupe OMe équatorial en α du carbonyle.

Par ailleurs, un long repos du mélange réactionnel à basse température fait apparaître un époxy-éther cristallisé très instable (F_{dec}. 62-65°); en présence de MeONa, cet époxyde donne naissance au cétal (III), ce qui permet de lui attribuer la structure (IV).

Infrarouge : 1 144, 1 090, 1 040, 947, 874 cm^{-1}.

RMN : OMe : $\delta=3{,}16.10^{-6}$ (s) $\delta=3{,}33.10^{-6}$ (s); H_3 : $\delta=3{,}86.10^{-6}$ [d élargie, J (H_3-H_4)=4,0 Hz]; H_4 : δ ~ $3{,}20.10^{-6}$ (m).

Microanalyse : $C_{10}H_{16}O_3$.

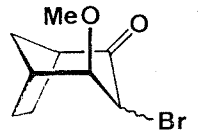
Enfin, l'examen du spectre de RMN du mélange réactionnel montre la présence de la méthoxy-3 bicyclo-(3.2.1) octène-3 one-2 (II), dont le proton éthylénique donne un signal caractéristique. Cet éther vinylique naît de la décomposition du dérivé (V) (élimination de MeOH); il peut en outre être obtenu, avec un rendement très faible, en soumettant l'*exo*-époxy-3,4 bicyclo-(3.2.1) octanone-2 ([8]) à l'action prolongée de MeONa, dans le méthanol à reflux.

Infrarouge : 1 690, 1 628, 1 232 cm^{-1}.

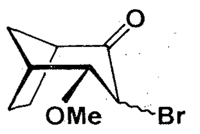
RMN : OMe : $\delta=3{,}63.10^{-6}$ (s); H_4 : $\delta=6{,}20.10^{-6}$ [dd, J (H_4-H_5)=7,0 Hz, J (H_4-H_{8anti})=1,1 Hz].

L'absence, dans le spectre de RMN du mélange, de singulet vers $\delta=3{,}80\text{-}3{,}85.10^{-6}$, pouvant correspondre à un groupe OMe d'ester, indique qu'il n'y a pas eu transposition de Favorskii.

B. ADDITION CONJUGUÉE DE MeOH. — L'addition conjuguée des réactifs nucléophiles sur les dérivés de la bicyclo-(3.2.1) octène-3 one-2 est stéréosélective ([9]); les intermédiaires (VI) ou (VII) (OMe *exo*) doivent donc apparaître en premier lieu; dans le milieu basique, ils s'équilibrent rapidement ([9]) avec les épimères correspondants (VIII) ou (IX) (OMe *endo*). L'épimérisation de l'halogène [équilibres (VI) ⇄ (VII) et (VIII) ⇄ (IX)] étant très facile en milieu basique, les équilibres se déplaceront vers celui (ou ceux) des quatre intermédiaires qui pourra évoluer.



(VI) : Br axial
(VII) : Br équatorial



(VIII) : Br axial
(IX) : Br équatorial

C. Formation de l'α-hydroxy-cétal β-methoxylé (III). — La formation d'un époxy-éther à partir d'une α-halogéno-cétone, et l'ouverture de celui-ci vers l'hydroxy-cétal, sont deux réactions stéréospécifiques ([3]), mettant successivement en jeu l'inversion, puis la rétention de configuration au niveau du carbone initialement porteur de l'halogène.

Ceci conduit à faire les constatations suivantes :

– L'hydroxy-cétal (III) naît au terme d'un processus se développant à partir de l'intermédiaire (IX).

– L'attaque de MeO^- sur le carbonyle de (IX) s'effectue dans l'espace *exo* pour donner l'intermédiaire (X), qui peut, en adoptant une conformation quasi-bateau du type (XI), conduire à l'époxyde *endo* (IV). Remarquons que le groupe OMe porté par le carbone C_4 ne gêne absolument pas l'attaque de MeO^- puisqu'il est équatorial.

(X) (XI) (XII)

L'obtention de l'hydroxy-cétal (III) suppose l'introduction de OMe sur le carbone époxydique le plus substitué et le plus encombré; ce résultat montre que l'ouverture de l'époxyde ne met vraisemblablement pas en jeu un déplacement bimoléculaire, mais fait plutôt intervenir, comme cela a déjà été envisagé ([4]), une forme du type (XII) produite à partir de l'époxyde.

D. Formation de la cétone α, β-dimethoxylée (V). — La structure du diéther (V) peut laisser supposer que celui-ci se forme, au détriment de l'intermédiaire d'addition (VI), par substitution directe de l'halogène, mettant en jeu l'inversion de configuration au niveau du carbone C_3. En fait, l'examen de modèles indique qu'un tel déplacement bimoléculaire doit être stériquement très difficile. Aussi est-on conduit à envisager un déplacement de l'halogène de (VI) au cours duquel le groupe OMe voisin participerait à l'hétérolyse de la liaison C–Br ([10]) : à l'état de transition (XIII) succède l'état (XIV) qui évolue vers le diéther (XV). Dans le milieu basique, ce dernier doit s'épimériser rapidement pour donner le diéther (V) plus stable.

(XIII) (XIV) (XV)

Les spectres infrarouges ont été enregistrés avec un appareil « Beckman IR 8 » (solutions dans CCl)$_4$; ceux de RMN avec un appareil « Varian T 60 » (solvant : CCl_4; référence interne : TMS); s : singulet, d : doublet, m : multiplet.

(*) Séance du 17 juin 1974.

(1) B. Cheminat et B. Mège, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 977.

(2) N. H. Cromwell et R. D. Campbell, *J. Org. Chem.*, 22, 1957, p. 520.

(3) Parmi les travaux de C. L. Stevens et coll., retenons : C. L. Stevens et H. J. Weinheimer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 4072; C. L. Stevens et T. H. Coffield, *J. Org. Chem.*, 23, 1958, p. 336.

(4) A. Hassner et P. Catsoulacos, *J. Org. Chem.*, 31, 1966, p. 3149.

(5) G. P. Mueller et W. F. Johns, *J. Org. Chem.*, 26, 1961, p. 2403.

(6) A. T. Rowland, *J. Org. Chem.*, 27, 1962, p. 1135.

(7) S. S. Stradling et D. S. Tarbell, *J. Org. Chem.*, 29, 1964, p. 1170.

(8) B. Cheminat et B. Mège, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 587.

(9) B. Cheminat et B. Mège, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 303.

(10) D. Gagnaire, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 1813.

Groupe de Recherches
de Chimie organique I,
École Nationale Supérieure
de Chimie,
71, *boulevard Côte-Blatin,*
63000 *Clermont-Ferrand.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude de la structure de la couche double électrochimique à l'interphase électrodes monocristallines d'argent* (111), (100) *et* (110)-*solutions aqueuses de sulfate de potassium*. Note (*) de M. **Georges Valette** et Mlle **Antoinette Hamelin**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude des courbes capacité différentielle-potentiel C (E) sur des électrodes monocristallines d'argent d'orientations cristallographiques (111), (100) et (110) au contact de solutions aqueuses de K_2SO_4 à différentes concentrations, permet de mettre en évidence l'adsorption de l'ion sulfate sur ce métal. Les interactions métal-ion sulfate sont plus fortes sur (111), que sur (100) et que sur (110).

Les courbes C (E) présentent sensiblement les mêmes morphologies que celles obtenues avec des électrodes monocristallines d'or de mêmes orientations; elles seraient caractéristiques des différents arrangements atomiques superficiels.

Nous avons déjà envisagé l'influence de l'orientation cristallographique sur la couche double électrochimique à l'interphase électrode monocristalline d'argent - solution aqueuse de fluorure de sodium ([1]); en milieu sulfate quelques études ont également été faites dans ce sens [([2]) à ([5])]. En utilisant les techniques de mesure ([6]), de fabrication des monocristaux ([7]) et de préparation des surfaces ([8]) décrites précédemment, nous allons reprendre cette étude en milieu sulfate.

Les conditions expérimentales sont les suivantes :

– les solutions de sulfate de potassium sont préparées à partir de sel « Merck » recristallisé deux fois et d'eau de conductivité supérieure à 18 M Ω cm^{-1}, leur concentration varie de 0,005 à 0,10 M de façon à observer sur les courbes capacité différentielle-potentiel C(E) l'intervention de la partie diffuse de la couche double;

– la vitesse de balayage : 16 mV.s^{-1} permet une réponse satisfaisante de l'appareillage électrique et évite la contamination éventuelle de la surface de l'électrode;

– dans le domaine de potentiel choisi : +0,2 à −1,3 V (e. c. s.), on n'observe aucun courant notable d'origine faradique, on pourra donc considérer l'électrode comme idéalement polarisable dans tout ce domaine;

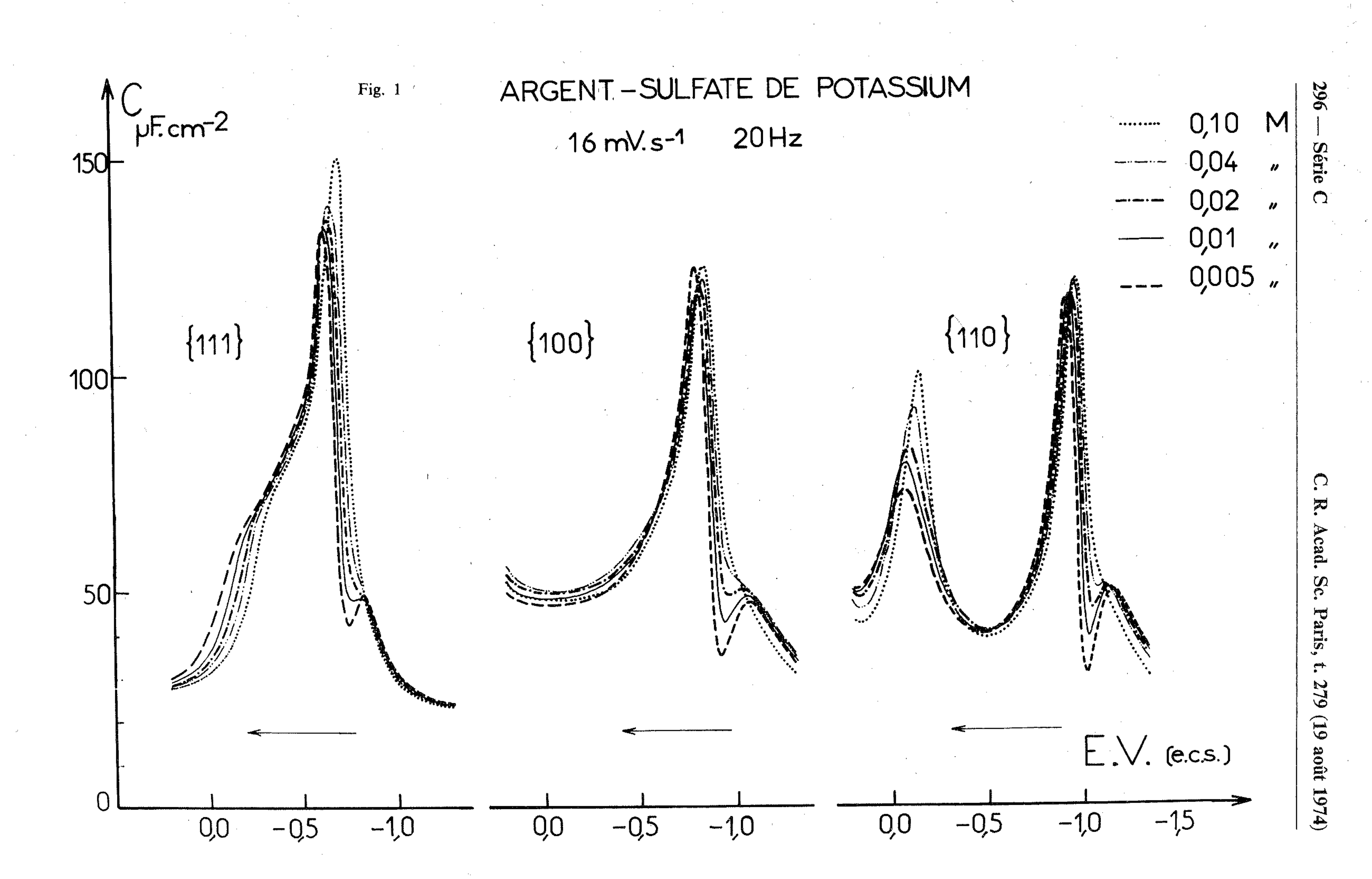
– les mesures sont effectuées à (25 ± 1)°C;

– la fréquence du signal alternatif varie de 20 à 480 Hz.

Lorsqu'on enregistre les courbes C(E) au cours d'un balayage permanent du domaine de polarisation, les balayages anodique et cathodique sont identiques et les résultats sont les suivants.

Pour une solution 0,1 M, dans tout le domaine de potentiel, la dispersion avec la fréquence est inférieure aux écarts expérimentaux (3 %), pour des solutions plus diluées une dispersion dûe principalement à la chute ohmique apparaît; à 20 Hz la contribution de la chute ohmique est négligeable quelle que soit la concentration.

Les courbes de la figure 1 présentent, pour les trois plans, un minimum s'accentuant avec la dilution qui correspond à l'influence de la couche diffuse; les valeurs de capacité


Fig. 1
ARGENT – SULFATE DE POTASSIUM
16 mV.s-1 20 Hz
C μF.cm-2
0,10 M
0,04 "
0,02 "
0,01 "
0,005 "
{111}
{100}
{110}
150
100
50
0
0,0
-0,5
-1,0
0,0
-0,5
-1,0
0,0
-0,5
-1,0
-1,5
E.V. (e.c.s.)

EXPLICATION DE LA FIGURE 1.

Influence de la concentration de l'électrolyte sur les courbes capacité différentielle-potentiel du système argent-K_2SO_4 pour les trois plans (110), (100) et (111). Vitesse de balayage 16 mV.s^{-1}. Fréquence du signal alternatif 20 Hz. Température 25°C. Concentrations de la solution 0,10 M (.....), 0,04 M (—·—·), 0,02 M (-·-·), 0,01 M (——) et 0,005 (- - -).

différentielle sont données par unité de surface apparente. Les variations du potentiel de ce minimum avec la concentration de la solution, supérieures aux erreurs expérimentales, mettent en évidence une adsorption spécifique de l'ion sulfate sur les trois plans. L'adsorption spécifique est une substitution des dipôles d'eau de la partie interne de la couche

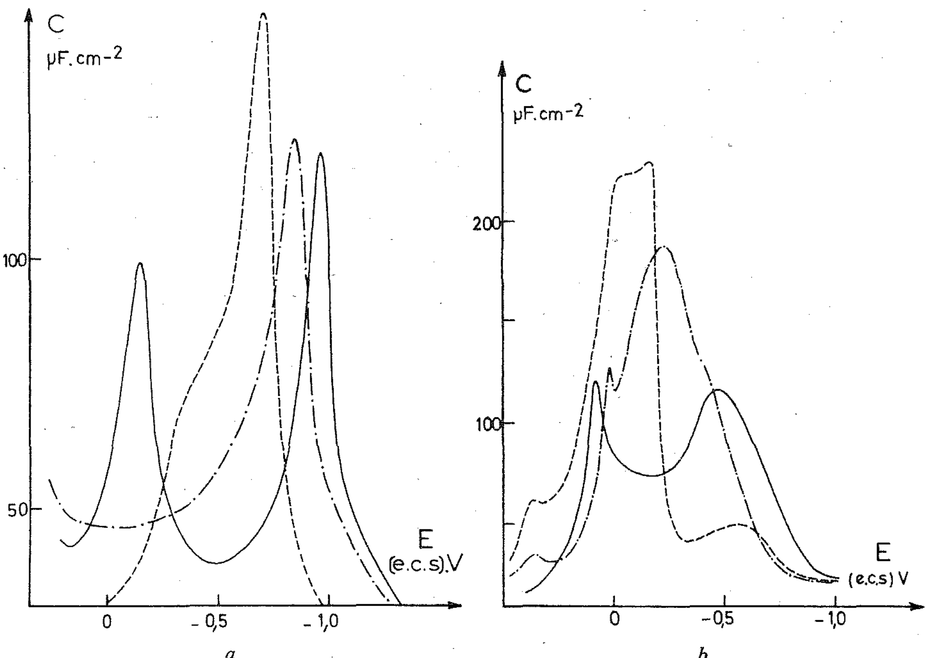


Fig. 2. — Courbes capacité différentielle-potentiel d'électrodes monocristallines : - - - - (111), -.-. (100), —— (110); vitesse de balayage 16 mV.s^{-1}.
(*a*) Argent en solution K_2SO_4 0,1 M, fréquence 20 Hz.
(*b*) Or en solution KBr 0,1 M, fréquence 15 Hz (d'après A. Hamelin et P. Déchy).

double par des ions ayant perdu une partie de leur manteau de solvatation et se trouvant ainsi directement au contact du métal. Il est admis que pour des métaux différents ce sont leurs énergies de solvatation différentes qui entraînent la plus ou moins forte adsorption d'un ion donné à leur surface [(9) à (11)]. Nous avons montré (1) que les interactions métal-eau sont plus faibles pour l'argent que pour le mercure. Il est donc raisonnable d'observer une adsorption de l'ion sulfate sur l'argent alors qu'on n'en observe pas sur le mercure. Cependant ce résultat est en désaccord avec la conclusion d'une récente étude effectuée sur des électrodes monocristallines d'argent (111) et (100) (4).

Sur les courbes C(E) le minimum apparaît pour une concentration de la solution d'autant plus faible que le plan cristallin de l'électrode d'argent est superficiellement plus dense en atomes, c'est-à-dire dans l'ordre (110), (100) et (111). Pour une concentration donnée, la valeur de la capacité au minimum pour les différents plans croît dans ce même ordre Ces deux constatations nous permettent d'affirmer que l'adsorption de l'ion sulfate est plus forte sur le plan (111) que sur le plan (100), et *a fortiori* que sur le plan (110).

Dans une étude précédente en milieu fluorure ([1]), donc en l'absence d'adsorption spécifique, nous avons montré que dans tout le domaine des densités de charge négatives, les interactions métal-solvant sont identiques pour les trois plans d'indices simples de l'argent. Les différences observées entre les trois plans dans la région du minimum seraient donc dues à ce que les interactions métal-ion du plan (111) sont plus fortes que celles du plan (110), elles-mêmes plus fortes que celles du plan (110).

Les courbes C(E) présentent aussi des pics de capacité différentielle : un pic et un épaulement pour le plan (111), un pic pour le plan (100) et deux pics pour le plan (110), seule l'amplitude du pic le plus anodique de ce plan dépend fortement de la concentration de la solution. Les écarts observés sur les valeurs de capacité aux maximums des pics sont $\pm 3\,\%$ et la précision sur leurs potentiels est ± 10 mV. Il est intéressant de comparer la hiérarchie de ces pics à celle des pics observés sur les courbes C(E) obtenues avec des monocristaux d'or, de mêmes orientations, en milieux bromure (*fig.* 2), chlorure ([12]) et iodure ([13]). Elles sont sensiblement identiques : l'ordre d'apparition des pics dans les domaines de potentiel est le même et leurs amplitudes vont en croissant de (110) à (111). Ces deux métaux appartiennent au même système cristallographique cubique à faces centrées, les différents arrangements atomiques superficiels seraient donc responsables des morphologies différentes des courbes C(E). Pour une orientation cristallographique donnée la morphologie des courbes C(E) est la même pour les deux métaux.

(*) Séance du 24 juin 1974.

(1) G. Valette et A. Hamelin, *J. Electroanal. Chem.*, 45, 1973, p. 301.
(2) E. S. Sevast'yanov et T. Vitanov, *Sov. Electrochem.*, 3, n° 3, 1967, p. 351.
(3) E. Budevski, T. Vitanov, E. S. Sevast'yanov et A. I. Popov, *Sov. Electrochem.*, 4, n° 1, 1969, p. 90.
(4) T. Vitanov, A. Popov, E. S. Sevast'yanov, *Elektrochim.*, 10, n° 2, 1974, p. 346.
(5) A. Hamelin et G. Valette, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1020.
(6) J. Clavilier, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 191.
(7) J. Clavilier, A. Hamelin et G. Valette, *Comptes rendus*, 265, Série C, 1967, p. 221.
(8) G. Valette et A. Hamelin, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 602.
(9) Nguyen Van Huong, *Thèse*, Paris, 1971.
(10) T. N. Andersen, J. L. Anderson et H. Eyring, *Symp. Interfac. Phenomena at Colloid and Electrode Interfaces*, Atlantic City, N. J., 1968.
(11) K. Palts, R. Pullerits et V. Past, *Tartu Riikliku Ulikooli*, 235, 1969, p. 63.
(12) A. Hamelin et P. Déchy, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 33.
(13) A. Hamelin et J. P. Bellier, *J. Electroanal. Chem.*, 41, 1973, p. 179.

Laboratoire d'Électrolyse du C. N. R. S.,
1, *place Aristide-Briand,*
92190 *Bellevue.*

MÉTALLURGIE. — *Étude physique de la rupture de l'alliage uranium-vanadium* 0,2. Note (*) de MM. **Jacques Poirier** et **Denis Dubois**, présentée par M. Paul Bastien.

Dans une éprouvette de ténacité en alliage d'uranium à 0,2 % poids de vanadium, une fissure soumise à un effort de traction en mode I se propage par à-coups. L'examen fractographique permet de décrire le processus d'extension de la crique : décohésions intergranulaires en tête de la fissure principale qui se rejoignent ensuite par déchirement ductile des ponts.

Afin de décrire la façon dont se rompt une membrane en alliage d'uranium à 0,2 % poids de vanadium, soumise à une faible concentration de contrainte, nous utilisons les méthodes de pensée de la mécanique de la rupture (1). Une éprouvette représentée sur

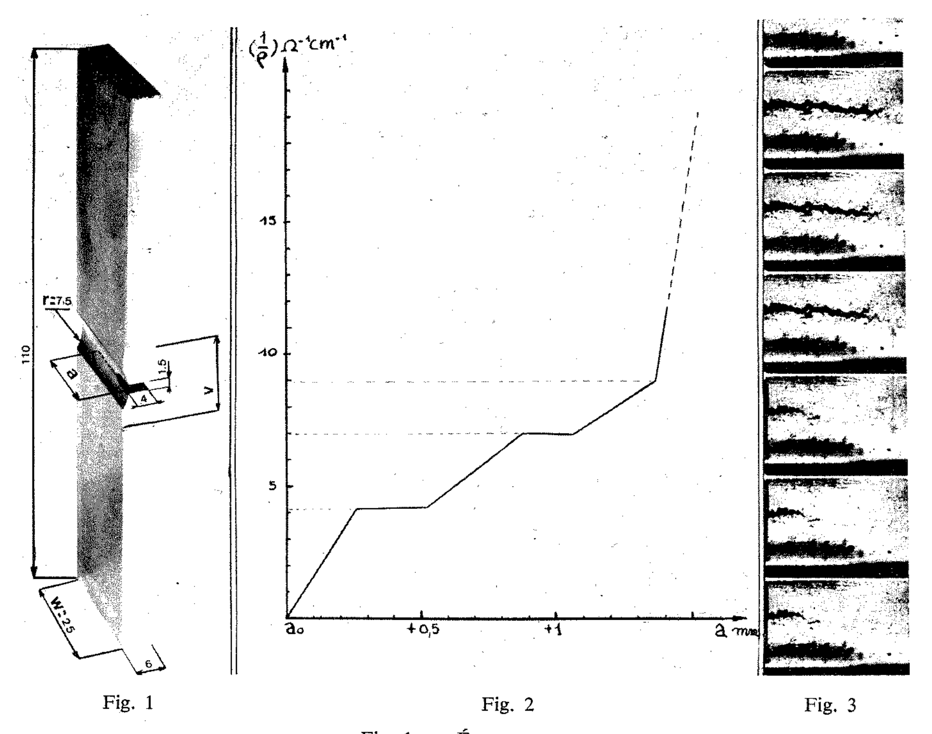


Fig. 1 Fig. 2 Fig. 3

Fig. 1. — Éprouvette.

Fig. 2. — Variation de la résistance électrique en fonction de la longueur apparente de la fissure.

Fig. 3. — Fissure filmée sur un bord d'éprouvette.

la figure 1 est usinée dans un lingot de structure affinée (taille de grains 20 μ) traité 3 h à 550°C (2). Elle est sollicitée en traction ondulée (4 300 ± 3 990 N) jusqu'à ce que se développe une fissure de fatigue, très aiguë, de longueur $a = 5$ mm. Elle est ensuite soumise

à la charge croissante d'une machine de traction. Deux méthodes sont utilisées pour déterminer la longueur instantanée de la fissure :

1° *Méthode électrique*. — Elle met à profit que la résistance électrique de l'éprouvette, mesurée entre deux points fixes situés de part et d'autre de l'éprouvette, augmente quand la fissure s'étend. Elle mesure donc globalement l'aire de la section fissurée. Nous constatons que la résistance ne croît pas constamment (*fig*. 2).

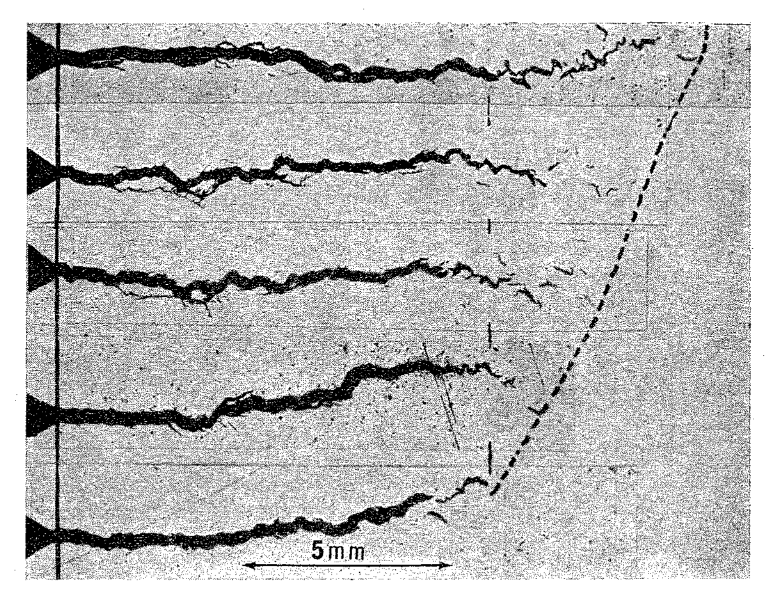


Fig. 4. — Fissure dans l'épaisseur.

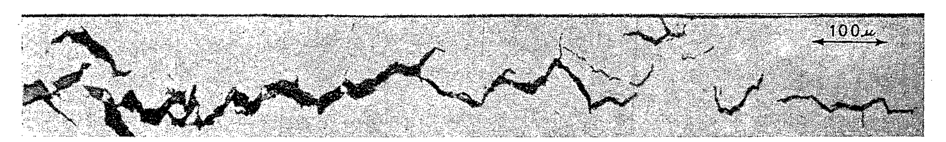


Fig. 5. — Microfissures en tête de la fissure principale.

2° *Méthode cinématographique*. — Une caméra filme la trace de la fissure sur un bord latéral de l'éprouvette. Le film est dépouillé vue par vue. Nous mesurons la longueur apparente de la fissure et nous constatons (*fig*. 3) qu'elle s'allonge, de plusieurs millimètres, en des intervalles de temps très brefs inférieurs à la seconde et que sa longueur ne varie pas sensiblement entre eux.

Ces deux méthodes montrent que la vitesse de fissuration ne varie pas de façon monotone : la propagation s'effectue par à-coups.

Afin de décrire plus finement la façon dont la crique s'étend, nous arrêtons la propagation d'une fissure dont la longueur est très proche de la longueur critique en déchargeant une éprouvette sollicitée en traction. Nous effectuons des coupes micrographiques successives dans l'épaisseur. Nous constatons que :

a. la préfissuration induite par fatigue est intragranulaire;

b. l'extension de la fissure est plus importante au centre de l'éprouvette que sur les bords; la figure 4 qui rassemble des coupes successives équidistantes, met en évidence la présence d'un « onglet ». Cela montre que, bien qu'il soit nécessaire d'utiliser une éprouvette d'épaisseur supérieure à 30 mm pour obtenir une mesure valide du facteur d'inten-

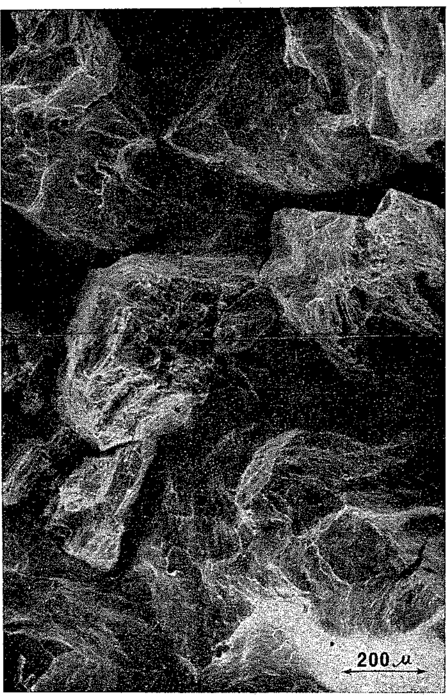


Fig. 6. — Micrographie à balayage de la cassure.

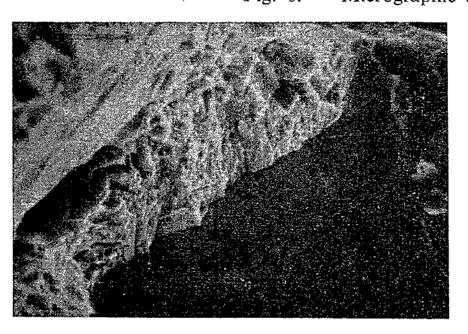


Fig. 7

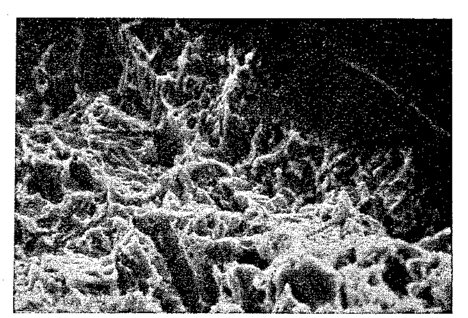


Fig. 8

Fig. 7. — Clivage.

Fig. 8. — Aspect de rupture ductile par pont.

sité de contrainte K_{IC} [3], l'effet de la triaxialité des contraintes n'est déjà pas négligeable pour une épaisseur de 4 mm et une concentration de contraintes $K_\sigma = 1,27$ [4];

c. en tête de la fissure principale, de nombreuses microfissures, désorientées les unes par rapport aux autres, prennent naissance (*fig.* 5). Elles sont généralement intergranulaires;

occasionnellement elles suivent un joint de macle; leur direction d'ensemble est normale à l'effort appliqué.

Cette dernière constatation conduit à formuler une hypothèse pour décrire le processus d'extension d'une fissure dans l'alliage uranium-vanadium 0,2 traité 3 h à 550°C : en accroissant la charge appliquée, des microfissures apparaissent aux joints de grains et aux joints de macles orientés quasi-normalement à l'effort puis ces microcriques et la fissure principale se rejoignent et, globalement, cette dernière aura avancé d'un bond.

L'examen au microscope à balayage de la surface rompue permet de confirmer cette hypothèse, il met en évidence des décohésions intergranulaires (*fig.* 6 et 7) reliées entre elles par des « ponts » de déchirure ductile (*fig.* 8).

(*) Séance du 29 avril 1974.

(1) École d'été de la Colle-sur-Loup, septembre 1970.

(2) R. Reisse, *Contribution à l'étude des alliages d'uranium faiblement chargés en vanadium* (*Thèse Docteur-Ingénieur*, Lyon, 1972).

(3) L. Joly, Communication interne, 1972.

(4) J. C. Frappier, Communication interne, 1973.

C. E. A.,
B. P. 61,
92120 *Montrouge*.

CHIMIE MINÉRALE. — *Facteurs physiques et structuraux dans les systèmes d'intercalaires : systèmes* $A_x^{++}TiS_2$, *cas du calcium*. Note (*) de Mme **Annie Le Blanc-Soreau** et M. **Jean Rouxel**, présentée par M. Georges Champetier.

Le calcium en solution dans l'ammoniac liquide réagit avec le disulfure de titane. Deux phases Ca_xTiS_2 ont été identifiées : elles correspondent respectivement à $0,13 < x \leq 0,25$ et $0,30 \leq x \leq 0,50$. La limite supérieure $x = 0,50$ comparée à $x = 1$ pour Na_xTiS_2, alors que le paramètres géométriques sont analogues, met en relief le rôle du facteur électronique. Une discussion générale des divers facteurs physiques intervenant pour fixer les structures, ou les limites de phases, est donnée.

Nous avons décrit, à plusieurs reprises, différents modes de peuplement de la lacune de Van der Waals de chalcogénures lamellaires MX_2 [(1) à (4)] : c'est ainsi qu'ont été obtenus dans le cas de TiS_2 des intercalaires A_xTiS_2 avec les métaux alcalins, et des ternaires sulfurés T_xTiS_2 avec le fer, le cobalt, le nickel [(1), (3)].

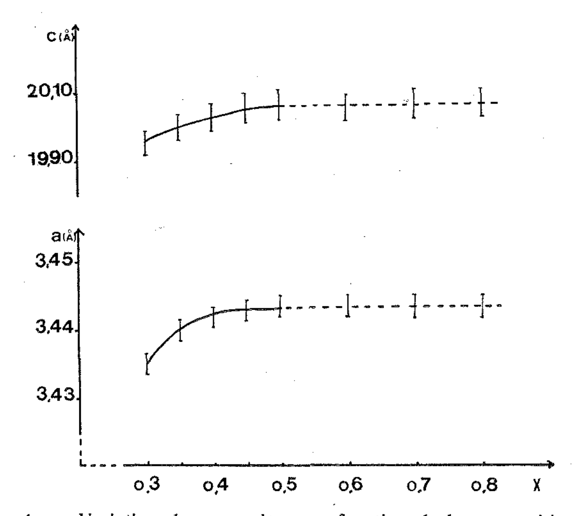


Fig. 1. — Variation des paramètres en fonction de la composition.

Le calcium, dont le rayon ionique, $r_{Ca^{++}} = 0,94$ Å, est voisin de celui du sodium, $r_{Na^+} = 0,98$ Å, est susceptible de mener à des phases Ca_xTiS_2 voisines des phases Na_xTiS_2. Cependant les divers facteurs dont nous avons déjà dégagé le rôle physique et structural dans les études antérieures, montrent que le système $Ca-TiS_2$ ne devrait pas être la simple répétition du système $Na-TiS_2$. Le facteur géométrique n'est en effet pas le seul à intervenir et les deux charges portées par l'ion Ca^{++} introduisent un paramètre supplémentaire conférant un intérêt particulier à cette étude d'un système mettant en jeu un alcalino-terreux.

En tubes scellés à la température ordinaire, selon le procédé décrit antérieurement (5) pour les alcalins et perfectionné simplement par l'adjonction d'un verre fritté n° 3 permettant des filtrations *in situ* par application de gradients de température appropriés, le calcium

réagit avec le disulfure TiS_2 pour mener à des produits de composition $Ca_x(NH_3)_yTiS_2$. Un chauffage sous vide à 400° C permet l'élimination totale de l'ammoniac. Deux phases $CaTiS_2$ peuvent alors être caractérisées. Les limites de la premières, $0,30 \leqq x \leqq 0,50$ résultent d'une étude des variations paramétriques en fonction de la composition (*fig.* 1). Le spectre de cette phase est en effet indexable par référence à la maille TiS_2 (a', c') avec conservation du polygone de base ($a \simeq a'$), multiplication par trois et exaltation du paramètre c ($c \simeq 3c' + \Delta c$). Pour $Ca_{0,50}TiS_2$ nous avons ainsi $a = 3,444 \pm 0,004$ Å et $c = 20,06 \pm 0,04$ Å. Les limites de la deuxième phase, moins précises, sont estimées uniquement à partir des diagrammes de poudre.

Par référence à nos travaux antérieurs, il est possible de préciser la structure de la première phase : elle est en effet isotype de Na_xTiS_2, forme (I a) ($0,79 \leqq x \leqq 1$), la méthode des plans sensibles [5] (raies 104, 024, 214 intenses, raies 015, 025, 125 absentes) nous permet de conclure à la pratique d'une coordinance octaédrique du calcium et de fixer les positions atomiques dans le groupe $R\bar{3}m$ (tableau).

Tableau

Positions atomiques dans le groupe $R\bar{3}m$.

	Coordonnées	Atomes
3 a	$0\ 0\ 0$; $\frac{2}{3}\ \frac{1}{3}\ \frac{1}{3}$; $\frac{1}{3}\ \frac{2}{3}\ \frac{2}{3}$	Titane
3 b	$0\ 0\ \frac{1}{2}$; $\frac{2}{3}\ \frac{1}{3}\ \frac{5}{6}$; $\frac{1}{3}\ \frac{2}{3}\ \frac{1}{6}$	Calcium
6 c	$0\ 0\ 0$; $\frac{2}{3}\ \frac{1}{3}\ \frac{1}{3}+z$; $\frac{1}{3}\ \frac{2}{3}\ \frac{2}{3}+z$; $0\ 0\ \bar{z}$; $\frac{2}{3}\ \frac{1}{3}\ \frac{1}{3}-z$; $\frac{1}{3}\ \frac{2}{3}\ \frac{2}{3}-z$	Soufre ($z \neq \frac{1}{4}$)

$Ca_{0,50}TiS_2$ se rattache donc à la série des intercalaires à coordinence octaédrique (*fig.* 2), tout comme Na_1TiS_2, cependant que $Na_{0,50}TiS_2$ appartient au type (I b) (coordinence prismatique de l'alcalin). Deux remarques essentielles peuvent être formulées :

– alors que le facteur géométrique de taille de l'inséré est équivalent dans les deux cas, la limite supérieure est pour le calcium exactement la moitié de ce qu'elle est pour le sodium. Ceci introduit directement le rôle de la charge portée par l'inséré. En désignant

par y le nombre d'électrons cédés au squelette d'accueil, le produit xy est constant : $xy = 1$. Il serait évidemment d'un grand intérêt d'insérer le cation Al^{+++} pour vérifier l'existence d'une limite $x = 0{,}33$. Les expériences actuellement en cours visant à électrolyser une solution d'iodure d'aluminium dans l'ammoniac liquide avec une cathode en TiS_2 n'ont mené jusqu'ici à aucun résultat.

– L'appartenance de $Ca_{0,50}TiS_2$ au type (I *a*), octaédrique, est normale si l'on se réfère au facteur charge qui place ce composé dans la même situation que Na_1TiS_2.

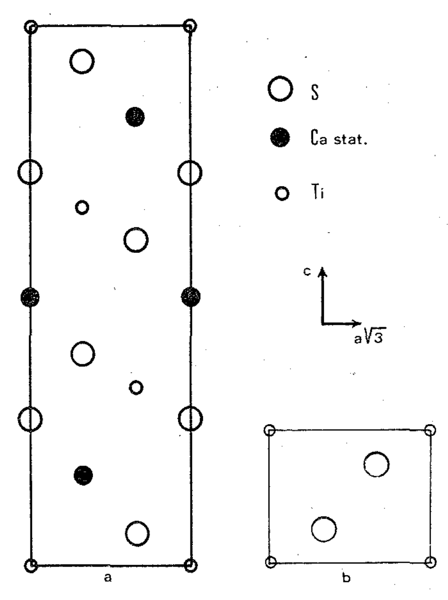


Fig. 2. – Section des mailles hexagonales par des plans 1 1$\bar{2}$0 ($a = Ca_{0,5}TiS_2$, $b = TiS_2$).

Les produits obtenus comportent toujours de l'ammoniac. Ces molécules NH_3 entraînent systématiquement le passage au type « prismatique ». Des études réalisées récemment sur des intercalaires de MoS_2 ([6]) nous semblent à ce sujet ne pouvoir mener à aucune conclusion structurale, les phases contenant toujours de l'ammoniac. Par ailleurs il n'est pas certain que l'ammoniac soit sans effet sur les valeurs des températures critiques de supraconductivité qui ont été avancées. Deux facteurs semblent jouer un rôle important lors de la fixation d'ammoniac : la place disponible et le pouvoir polarisant de l'inséré : d'une part Na_xZrS_2 avec $x < 1$ fixe de l'ammoniac mais $NaZrS_2$ n'en fixe pas et, d'autre part, dans le cas des séries dérivées de TiS_2, l'ammoniac est éliminé par chauffage sous 10^{-3} Torr à 150° C pour K_xTiS_2, 180° C pour Na_xTiS_2, 250° C pour Li_xTiS_2 cependant que les phases contenant Rb et Cs n'en fixent pas. Le fort pouvoir polarisant du calcium nécessite ici un chauffage à 350-490° C sous 10^{-3} Torr.

L'étude du système Ca-TiS_2 confirme donc en premier lieu les hypothèses avancées précédemment quant aux facteurs agissant sur la coordinence de l'inséré :

– *Facteur géométrique de taille de l'inséré* : passage O_h-D_{3h} lorsqu'on passe de Li et Na à K, Rb, Cs.

— *Facteur électronique* : coordinence octaédrique pour une charge anionique élevée, ce qui correspond aux grandes valeurs de x pour un alcalin comme le sodium pouvant avoir les deux rôles dans le réseau TiS_2, et rapproche $Ca_{0,50}TiS_2$ de Na_1TiS_2.

— *Nature de la liaison* MX *dans les deuillets* MX_2 : la liaison Ti–S plus covalente que Zr–S laisse une charge moins élevée sur le soufre dans TiS_2 et autorise une coordinence prismatique pour le potassium dans $KTiS_2$ alors que $KZrS_2$ est de type octaédrique.

En second lieu, ce système pose le problème de la relation entre la limite d'insertion et l'aptitude du réseau d'accueil à accepter des électrons provenant de l'inséré. Il ne semble pas que ceci corresponde à une saturation de bande, Na_1TiS_2 et $Ca_{0,50}TiS_2$ étant métalliques. On peut envisager que ces phases ne sont en fait que des semi-conducteurs extrinsèques hautement dégénérés, l'inséré créant un niveau d'impureté juste au-dessous de la bande T_{2g} de TiS_2, ou bien cette limite pourrait correspondre à l'état particulier de stabilité associé à une bande contenant un nombre entier d'électrons.

(*) Séance du 10 juin 1974.

(1) A. Le Blanc-Soreau, M. Danot, L. Trichet et J. Rouxel, *Mat. Res. Bull.*, 2, 1974, p. 191-198.
(2) A. Royer, A. Le Blanc-Soreau et J. Rouxel, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 1021.
(3) M. Danot, J. Bichon et J. Rouxel, *Bull. Soc. Chim. Fr.*,.8, 1972, p. 3063.
(4) L. Trichet, J. Cousseau et J. Rouxel, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 394.
(5) J. Cousseau, L. Trichet et J. Rouxel, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 3, 1973, p. 872-878.
(6) G. V. Subba Rao, M. W. Shafer, S. Kawarazak et A. M. Toxen, *J. Solid. State Chem.*, 9, 1974, p. 323-329.

Laboratoire de Chimie minérale A,
U. E. R. de Chimie,
B. P. n° 1044,
44037 *Nantes-Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude cristallochimique d'une série de composés fluorés de l'étain* (II) : $M^ISn_2F_5$. Note (*) de MM. **Lari Lavassani Abbas**, **Gérard Jourdan**, **Christian Avinens** et **Louis Cot**, présentée par M. Georges Champetier.

Dans cette Note la préparation et les caractéristiques cristallographiques des pentafluorodistannates (II) $M^ISn_2F_5$ sont précisées lorsque M^I = K, Rb, NH_4, Tl.

Un certain nombre de travaux ont été consacrés à la préparation et l'étude cristallographique des pentafluorodistannates (II) de métaux monovalents ou d'ammonium $M^ISn_2^{II}F_5$.

D'après Donaldson et O'Donoghue ([1]), $NaSn_2F_5$ est quadratique, avec une maille dont les paramètres, déterminés sur monocristal sont : $a = 6{,}37 \pm 0{,}02$ Å, $c = 13{,}71 \pm 0{,}02$ Å. Aucune précision n'est fournie sur le groupe d'espace de ce composé. L'étude structurale complète de $NaSn_2F_5$ a été reprise peu de temps plus tard par Mac Donald, Larson et Cromer ([2]) qui lui attribuent une maille quadratique, de groupe d'espace $P\,4_2/n\,b\,c$, dont les paramètres sont : $a = 9{,}020$ Å et $c = 13{,}685$ Å, soit un volume sensiblement double de celui proposé par Donaldson et O'Donoghue. La structure de $NaSn_2F_5$ est très lacunaire : deux tunnels parallèles à l'axe c occupent deux quadrants opposés de la maille. L'intérêt majeur de cette détermination structurale est de fournir des données précises sur la géométrie de l'ion $Sn_2F_5^{2-}$.

Selon Donaldson et O'Donoghue ([1]), KSn_2F_5 est orthorhombique, sa maille contient six motifs, elle possède les paramètres indiqués au tableau I. Pour Goost et Bergerhoff ([3]) ce fluorostannate est hexagonal, groupe d'espace $P\,\bar{3}$ avec trois motifs par maille. Ces deux études ont été conduites sur monocristal.

En ce qui concerne $RbSn_2F_5$, nous ne disposons que des données de Donaldson, O'Donoghue et Oteng ([4]), qui sur monocristal ont déterminé l'appartenance de ce composé au système orthorhombique, avec une symétrie pseudohexagonale. La maille orthorhombique contient six motifs. Ses paramètres, consignés au tableau I, semblent indiquer une isotypie avec KSn_2F_5.

Le diagramme de poudre de $NH_4Sn_2F_5$ a été indexé par Donaldson et O'Donoghue ([1]) en supposant une isotypie avec KSn_2F_5. Les caractéristiques de sa maille orthorhombique sont rappelées au tableau I.

$CsSn_2F_5$ également étudié par Donaldson et coll. ([4]), à partir d'un monocristal, est orthorhombique avec 12 motifs par maille.

Devant les lacunes et les divergences de ces résultats, nous avons repris ce travail en l'étendant au pentafluorodistannate de thallium $TlSn_2F_5$. Dans ce qui suit, nous décrivons les préparations que nous avons faites ainsi que les caractérisations cristallographiques de ces composés.

Nous avons préparé les pentafluorodistannates monovalents, en nous inspirant de la méthode décrite par Donaldson ([1]). La cristallisation d'une solution aqueuse contenant deux moles de fluorure stanneux, pour un peu plus d'une mole de fluorure alcalin, conduit au pentafluorodistannate. La solution de fluorure stanneux est obtenue à partir de $SnCl_2$,

TABLEAU I

Caractéristiques cristallographiques des pentafluorodistannates alcalins et d'ammonium $M^{I}Sn_2^{II}F_5$ *(données bibliographiques)*

Formule	Système	Groupe d'espace	*a* (Å)	*b* (Å)	*c* (Å)	Z	V (Å3)	Réf.
$NaSn_2F_5$	Quadratique	–	6,37 ± 0,02	–	13,71 ± 0,02	4	556	(1)
	Quadratique	P $4_2/n\,b\,c$	9,020	–	13,685	8	1 134	(2)
KSn_2F_5	Orthorhombique	–	12,54 ± 0,03	9,80 ± 0,02	7,71 ± 0,02	6	948	(1)
	Hexagonal	P 3	7,03	–	9,45	3	404,5	(3)
$RbSn_2F_5$	Orthorhombique	–	12,48 ± 0,03	9,92 ± 0,02	7,35 ± 0,02	6	910	(4)
$CsSn_2F_5$	Orthorhombique	–	19,20 ± 0,04	12,44 ± 0,03	8,54 ± 0,02	12	2 040	(4)
$NH_4Sn_2F_5$	Orthorhombique	–	12,86 ± 0,03	10,05 ± 0,02	7,91 ± 0,02	6	1 022	(1)

TABLEAU II

Caractéristiques cristallographiques des pentafluorostannates monovalents déterminés dans ce travail

Formule	Système	Groupe d'espace	*a* (Å)	*b* (Å)	*c* (Å)	p (°)	V (Å³)	Z
KSn_2F_5	Monoclinique	C 2/*m*, C 2 ou C *m*	9,860 ± 0,009	4,208 ± 0,005	7,286 ± 0,007	90,09 ± 0,05	302 ± 1	2
$RbSn_2F_5$	Monoclinique	C 2/*m*, C 2 ou C *m*	10,124 ± 0,009	4,272 ± 0,004	7,401 ± 0,007	90,07 ± 0,05	320 ± 1	2
$TlSn_2F_5$	Monoclinique	C 2/*m*, C 2 ou C *m*	10,247 ± 0,009	4,263 ± 0,004	7,404 ± 0,007	90,07 ± 0,005	323,5 ± 1	2
$TlSn_2F_5$	Orthorhombique	C 2 2 2, C *m m* 2 ou C *m m m*	13,92 ± 0,01	7,109 ± 0,007	6,385 ± 0,006	–	632 ± 2	4
$NH_4Sn_2F_5$	Orthorhombique		13,33 ± 0,01	10,233 ± 0,009	7,661 ± 0,007	–	1 045 ± 3	6

2 H_2O, précipitation de l'hydroxyde par l'ammoniaque et redissolution dans le minimum de HF. Dans les ternaires SnF_2-M^IF-H_2O, la nappe de cristallisation des composés de type $M^ISn_2F_5$ est sûrement assez vaste, puisque ce sont eux que l'on obtient lorsque le rapport molaire SnF_2/MF est compris entre 1 et 2. $NaSn_2F_5$ et KSn_2F_5 peu solubles précipitent rapidement de leurs solutions aqueuses. La précipitation de $RbSn_2F_5$ est moins rapide, on opère en solution concentrée pour la rendre immédiate. $CsSn_2F_5$, $NH_4Sn_2F_5$ et $TlSn_2F_5$ sensiblement plus solubles cristallisent lentement par concentration de leurs solutions aqueuses.

A l'air les solutions de pentafluorodistannates ont tendance à s'oxyder, surtout lorsqu'elles sont peu acides. L'oxydation se traduit par la précipitation de l'hexafluorostannate $M^I_2SnF_6$, aisément décelable par diffractométrie des rayons X. Pour diminuer ce risque on opère en milieu acide fluorhydrique, en présence d'étain métallique, et en solution concentrée pour que la cristallisation intervienne rapidement. On peut également utiliser la précipitation alcoolique. Les risques d'oxydation sont maximaux pour les solutions de $RbSn_2F_5$ et $CsSn_2F_5$; ils sont minimaux pour celles de $NH_4Sn_2F_5$ qui peut être recristallisé en solution aqueuse pure. Nous avons constaté l'existence de deux variétés allotropiques de $TlSn_2F_5$: une phase orthorhombique est toujours obtenue par concentration de la solution aqueuse, alors que la précipitation alcoolique conduit soit à une phase monoclinique, soit à la phase orthorhombique ou au mélange des deux espèces.

Les pentafluorodistannates sont des solides blancs qui peuvent être conservés sans précautions spéciales. A l'air ils ne craignent pas l'oxydation et ne sont pas hygroscopiques. La formule de ces composés a été confirmée par dosage du fluor et éventuellement de l'azote et de l'hydrogène.

Le diagramme Debye-Scherrer de $NaSn_2F_5$ est conforme aux données de Mac Donald (2), aussi nous n'avons pas poursuivi son étude. Par cristallisation lente d'une solution de KSn_2F_5, nous avons obtenu un monocristal de taille suffisante, pour déterminer en chambre de Weissenberg le système cristallographique, les groupes d'espace possibles et l'ordre de grandeur des paramètres de sa maille. Ces derniers ont été affinés par utilisation des données du diagramme de poudre. Les caractéristiques cristallographiques ainsi définies pour KSn_2F_5, nous ont permis ensuite de déterminer celles de $RbSn_2F_5$ et de $TlSn_2F_5$ (monoclinique) qui se sont revélés isotypes. On peut constater à la lecture du tableau II, que ces trois composés sont pseudo-hexagonaux : l'angle β a une valeur très proche de 90° et le rapport c/b est pratiquement égal à $\sqrt{3}$.

Les constantes de maille de $TlSn_2F_5$ (orthorhombique) ont été calculées à partir d'un monocristal, puis affinées à l'aide des données des diagrammes Debye-Scherrer.

En dépit d'analogies marquées entre leurs diffractogrammes, KSn_2F_5 et $NH_4Sn_2F_5$ ne sont pas isomorphes. Toutes les tentatives d'indexation que nous avons faites pour $NH_4Sn_2F_5$, par rapport à KSn_2F_5, se sont soldées par des échecs. Nous avons également essayé, sans succès, de préparer des solutions solides de ces deux sels. Par ailleurs nous n'avons pu obtenir des monocristaux de $NH_4Sn_2F_5$. Une indexation du diagramme de poudre de ce composé, à partir des données de Donaldson (1), amène à un accord satisfaisant entre les valeurs des angles de diffractions observées et calculées à l'aide des paramètres que nous indiquons au tableau II. Ce composé serait encore pseudo-hexagonal puisque le rapport a/c est très peu différent de $\sqrt{3}$. Ces données doivent être considérées avec beaucoup de prudence en l'absence d'informations tirées directement de l'étude d'un monocristal.

Dans le cas de $CsSn_2F_5$, nous n'avons pas obtenu de monocristaux de qualité suffisante pour permettre la détermination de ses constantes cristallographiques. Le diffractogramme de ce composé, voisin de celui fourni par Donaldson ([4]), pourrait être indexé à partir des paramètres indiqués par cet auteur. Cependant vu le très grand nombre de plans de diffraction calculés, par rapport au nombre de raies enregistrées, une indexation sur cette base nous a paru trop aléatoire.

En conclusion, on observera que dans la série $M^ISn_2F_5$, l'homogénéité structurale est moindre que dans la famille des hexafluorostannates $M^I_2SnF_6$, où les sels de K, Rb, Cs, NH_4 et Tl sont tous isotypes ([5]). Le tableau II permet en outre de constater que le volume du motif est anormalement élevé pour $NH_4Sn_2F_5$: 174 Å^3 contre 160 Å^3 pour $RbSn_2F_5$, alors que les rayons ioniques de NH_4^+ et Rb^+ sont considérés comme très voisins. Il n'est donc pas exclu de penser qu'il existe, sous pression élevée, une seconde variété allotropique de pentafluorodistannate d'ammonium. Nous poursuivons ce travail par l'étude structurale complète des deux variétés allotropiques de $TlSn_2F_5$, ce qui permettrait l'obtention de données supplémentaires sur l'anion $Sn_2F_5^-$ et surtout de voir si le doublet 6 s^2 de Tl^+ joue un rôle stéréochimique, dans la structure adoptée par $TlSn_2F_5$ forme orthorhombique.

(*) Séance du 17 juin 1974.

([1]) J. D. Donaldson et J. D. O'Donoghue, *J. Chem. Soc.* (*Dalton*), 1964, p. 271.
([2]) R. R. Mac Donald, A. C. Larson et <. T. Cromer, *Acta Cryst.*, 17, 1964, p. 1104.
([3]) L. Goost et G. Bergerhoff, *Naturwissenschaften*, 1967, p. 848.
([4]) J. D. Donaldson, J. D. O'Donoghue et R. Oteng, *J. Chem. Soc.* (*Dalton*), 1965, p. 3876.
([5]) L. Lavassani Abbas, G. Jourdan, C. Avinens et L. Cot, *Comptes rendus*, 279, série C, 1974, p. 193.

Laboratoire de Chimie minérale C,
E. R. A. 314,
Chimie des Matériaux,
Université des Sciences et Techniques du Languedoc,
place Eugène-Bataillon,
34060 *Montpellier-Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Fonction d'acidité dans les solvants mixtes : influence sur l'addition d'acides organiques aux oléfines.* Note (*) de MM. **Jacques Guenzet** et **Alain Toumi**, présentée par M. Henri Normant.

La fonction d'acidité de Hammett H_0 a été étudiée dans les solvants mixtes : acide acétique-nitrobenzène avec $HClO_4$. A concentration constante en $HClO_4$, H_0 décroît avec la fraction molaire en nitrobenzène. Les variations de H_0 sont d'autant plus marquées que la concentration en $HClO_4$ est élevée. Une relation linéaire entre $\log \overrightarrow{k_2}$ et H_0 a été mise en évidence dans les mêmes solvants et pour deux oléfines : cyclopentène et cyclohexène.

La réaction d'addition des acides organiques aux oléfines a été étudiée en fonction de différents catalyseurs tels que : acides minéraux protoniques forts (1), sels (2) et acides de Lewis (3). Les effets isotopiques de solvants ont montré que l'étape cinétique de la réaction est la fixation du proton, sur l'alcène, pour former le carbocation intermédiaire.

Une étude de l'influence de solvants mixtes sur la réaction (4) avait permis de classer les solvants utilisés, selon leur influence, en trois catégories : les dérivés nitrés, les dérivés chlorés et les dérivés oxygénés (ces derniers provoquant tout d'abord une diminution puis une augmentation de la constante cinétique expérimentale, quand la fraction molaire en solvant croît).

Lorsque la fraction molaire en solvant organique est élevée, nous ne pouvons plus dégénérer la réaction par rapport à l'acide carboxylique. Il s'est donc révélé nécessaire d'étudier l'ordre par rapport à cet acide. Les résultats expérimentaux nous ont montré que la réaction est équilibrée. Il nous a été possible de mettre en évidence l'ordre I par rapport à chaque réactif, pour la réaction d'addition de l'acide acétique au cyclopentène et au cyclohexène, en solvant nitrobenzène et avec $HClO_4$ comme catalyseur. Conjointement, la formation, d'alcène à partir des acétates de cyclopentyle et de cyclohexyle, a été étudiée cinétiquement en opérant dans les mêmes conditions que précédemment. Il en résulte que la réaction correspond à un ordre II dans le sens direct. (I par rapport à l'acide carboxylique et I par rapport à l'alcène), et à un ordre I (par rapport à l'ester formé) dans le sens inverse

$$\gt C{=}C\lt \; + RCO_2H \; \underset{\overleftarrow{k_1}}{\overset{\overrightarrow{k_2}}{\rightleftarrows}} \; \gt C(-O-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-R)-C(-H)\lt$$

Les résultats expérimentaux montrent que la constante cinétique de la réaction directe $\overrightarrow{k_2}$ augmente rapidement en fonction de la fraction molaire en solvant nitrobenzène. La concentration en $HClO_4$ étant maintenue constante, l'augmentation de $\overrightarrow{k_2}$ peut être due à plusieurs facteurs : variation de la constante diélectrique du milieu entraînant un changement dans la dissociation de $HClO_4$ et RCO_2H, des activités et de la solvatation des espèces présentes dans le milieu réactionnel. Il nous a donc paru intéressant d'étudier l'acidité globale du milieu.

Dans ce but, les valeurs de la fonction d'acidité de Hammett, H_0 (5), ont été déterminées dans les solvants mixtes acide acétique - nitrobenzène avec l'acide perchlorique comme acide minéral protonique. Trois indicateurs colorés ont été utilisés pour ces mesures : la

nitro-2-aniline (I), $pk_1 = -0,3$; la dichloro-2,4-nitro-6-aniline (II), $pk_1 = -3,3$; la chloro-4-nitro-2-aniline (III), $pk_1 = -1,03$.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau I.

TABLEAU I

Variation de H_0 *en fonction de la fraction molaire en nitrobenzène et de la concentration en* $HClO_4$;
N = [$HClO_4$] mol.l^{-1}; f = fraction molaire en nitrobenzène

$f = 0,9$		$f = 0,75$		$f = 0,60$		$f = 0,40$		$f = 0,2$		$f = 0,1$	
N	H_0	N	H_0	N	H_0	N	H_0	N	H_0	N	H_0
					I						
2.10^{-4}	0,18	2.10^{-4}	0,51	10^{-3}	0,17	–	–	5.10^{-4}	0,35	10^{-3}	0,25
$4,5.10^{-4}$	–0,18	5.10^{-4}	0,001	2.10^{-3}	–0,40	–	–	10^{-3}	0,015	2.10^{-3}	–0,40
9.10^{-4}	–0,56	10^{-3}	–0,31	5.10^{-3}	–0,94	–	–	2.10^{-3}	–0,40	5.10^{-3}	–0,70
$1,5.10^{-4}$	–0,86	2.10^{-3}	–0,74	6.10^{-3}	–0,99	–	–	5.10^{-3}	–0,92	10^{-2}	–1,33
$7,5.10^{-3}$	–1,96	5.10^{-3}	–1,20	2.10^{-1}	–1,55	–	–	2.10^{-2}	–1,30	5.10^{-2}	–1,60
–	–	$2,5.10^{-1}$	–1,76	–	–	–	–	2.10^{-1}	–1,49	–	–
					II						
$1,5.10^{-3}$	–0,72	10^{-3}	–0,45	2.10^{-3}	–0,28	2.10^{-3}	–0,23	$2,5.10^{-3}$	–0,45	$2,5.10^{-3}$	–0,38
$4,5.10^{-3}$	–1,38	2.10^{-3}	–0,63	5.10^{-3}	–0,84	5.10^{-3}	–0,68	5.10^{-3}	–0,57	5.10^{-3}	–0,71
$7,5.10^{-3}$	–1,67	5.10^{-3}	–1,20	6.10^{-3}	–0,99	10^{-2}	–1,08	10^{-2}	–0,98	10^{-2}	–1,45
$1,5.10^{-2}$	–2,27	10^{-2}	–1,52	8.10^{-3}	–1,12	2.10^{-2}	–1,47	2.10^{-2}	–1,60	2.10^{-2}	–1,43
$4,5.10^{-2}$	–2,68	2.10^{-2}	–2,06	9.10^{-3}	–1,51	5.10^{-2}	–2,12	2.10^{-1}	–2,18	5.10^{-2}	–1,78
–	–	5.10^{-2}	–2,41	10^{-2}	–2,16	2.10^{-1}	–2,51	–	–	10^{-1}	–1,84
–	–	10^{-1}	–2,79	10^{-1}	–2,34	–	–	–	–	5.10^{-1}	–2,68
–	–	–	–	2.10^{-1}	–2,47	–	–	–	–	–	–
					III						
3.10^{-2}	–2,43	5.10^{-2}	–2,12	5.10^{-2}	–2,11	0,1	–1,70	0,2	–1,97	0,2	–2,11
$4,5.10^{-2}$	–2,70	0,1	–2,69	0,1	–2,28	0,2	–2,64	0,3	–2,44	0,4	–2,69
$7,5.10^{-2}$	–3,12	0,15	–3,00	0,2	–2,79	0,3	–2,83	0,4	–2,63	0,6	–3,04
9.10^{-2}	–3,26	0,2	–3,25	0,3	–3,12	0,5	–3,19	0,5	–3,00	0,75	–3,23
0,15	–3,75	0,3	–3,63	0,4	–3,40	0,6	–3,39	0,75	–3,35	1	–3,51
–	–	0,4	–3,97	0,5	–3,70	0,75	–3,70	1	–3,72	–	–
–	–	0,5	–4,19	–	–	1	–3,92	–	–	–	–

Le tableau I montre que, à concentration constante en $HClO_4$, l'acidité du milieu croît avec la fraction molaire en solvant. Par ailleurs, plus la concentration en acide perchlorique est importante, plus la variation de l'acidité du milieu, en fonction de la fraction molaire en solvant, est élevée. En effet, pour une fraction molaire en nitrobenzène passant de 0,1 à 0,9 avec

$$[HClO_4] = 3,2.10^{-4}\,\text{mol.l}^{-1};$$
$$[HClO_4] = 10^{-2}\,\text{mol.l}^{-1} \quad \text{et} \quad [HClO_4] = 0,32\,\text{mol.l}^{-1},$$

les variations respectives de H_0 sont : $-0,6$, -1 et $-2,15$.

Qualitativement, il s'avère que $\vec{k}_2$ croît lorsque l'acidité du milieu augmente. En conséquence, nous avons examiné les variations de la constante cinétique en fonction de H_0.

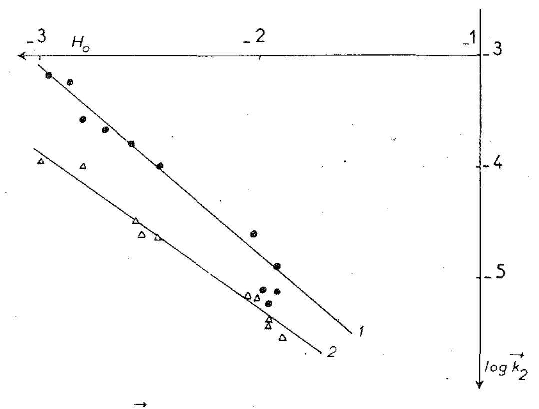
Le tableau II nous donne les valeurs de $\vec{k}_2$, $\log \vec{k}_2$ et de H_0 correspondant, pour différentes fractions molaires en nitrobenzène, [$HClO_4$] étant maintenue constante, pour deux oléfines : le cyclopentène et le cyclohexène.

TABLEAU II

Variation de $\log \vec{k}_2$ *en fonction de* H_0 *pour différentes fractions molaires en nitrobenzène*
I : cyclopentène; II : cyclohexène

I.....	$10^6 \vec{k}_2$ ($s^{-1}.mol^{-1}.l$)	639	580	325	217	160	100	24,2	12,9	7,7	6	5,7
	$f_{\varphi NO_2}$	0,90	0,88	0,854	0,83	0,78	0,75	0,48	0,345	0,205	0,105	0,055
	$-H_0$	2,96	2,86	2,80	2,70	2,58	2,45	2,04	1,94	1,92	1,99	1,96
	$-\log \vec{k}_2$	3,194	3,236	3,488	3,663	3,796	4,000	4,616	4,889	5,113	5,122	5,244
II....	$10^6 \vec{k}_2$ ($s^{-1}.mol^{-1}.l$)	111,3	102,5	24,6	33,3	23	6,9	5,33	4,17	3,83	2,7	
	$f_{\varphi NO_2}$	0,90	0,84	0,81	0,75	0,685	0,44	0,345	0,205	0,105	0,035	
	$-H_0$	3,00	2,80	2,54	2,56	2,46	2,06	2,02	1,96	1,96	1,90	
	$-\log \vec{k}_2$	3,953	3,983	4,61	4,477	4,638	5,161	5,270	5,380	5,420	5,568	

La figure représente les variations de $\log \vec{k}_2$ en fonction de H_0, pour les deux alcènes.



Représentation de $\log \vec{k}_2 = f(H_0)$ pour 1 : cyclopentène et 2 : cyclohexène.

Nous obtenons une droite dont l'équation est de la forme

$$\log \vec{k}_2 = \alpha H_0 + \beta.$$

Il est à noter que les valeurs de α diffèrent notablement de la valeur théorique -I. Nous obtenons en effet :

cyclopentène $\alpha = -1,7$,
cyclohexène $\alpha = -1,4$.

Une constatation analogue avait déjà été faite lors de l'addition de l'acide dichloracétique à différentes oléfines (²) : cyclohexène, cyclopentène, cycloheptène et trans-cyclooctène, en présence de $LiClO_4$ comme catalyseur.

Il semble donc que cette valeur de α soit liée à la nature de l'oléfine mais aussi à la nature du transporteur d'ion H^+ [(²) et (⁶)] conformément à

$$\text{transporteur, } H^+ + \; \rangle\!=\!\langle \; \rightarrow \; \rangle\overset{\oplus}{C}\!-\!C\langle^{H} + \text{transporteur}$$

L'effet du solvant, impliqué par la corrélation linéaire entre log $\vec{k}_2$ et H_0, se manifeste essentiellement par une variation de l'acidité du milieu. Lorsque l'on passe progressivement du solvant acide carboxylique au solvant organique, nous provoquons une variation de l'acidité globale et la réaction étant régie par une loi de catalyse acide, il s'ensuit une variation concommitante de la constante expérimentale de vitesse.

Cependant, ce phénomène ne doit pas intervenir seul. En effet, une étude actuellement en cours, montre que l'entropie d'activation varie très fortement lorsque l'on passe du solvant acide acétique au solvant nitrométhane. Il doit donc intervenir un effet notable de solvatation. L'étude systématique des fonctions d'acidité de Hammett, H_0, et des paramètres d'Eyring, ΔE^* et ΔS^*, pourrait permettre d'expliquer les éventuelles variations de α et ΔS^*, dans tous les solvants utilisés.

(*) Séance du 27 mai 1974.

(1) R. Corriu et J. Guenzet, *Tetrahedron*, 26, 1970, p. 671; R. Corriu et J. Guenzet, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 45.

(2) J. Guenzet, M. Toumi et A. Toumi, *Tetrahedron*, 30, 1974, p. 159; R. Corriu, J. Guenzet et C. Reye, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 1099.

(3) J. Guenzet et M. Camps, *Tetrahedron Letters*, 1962, p. 2647.

(4) J. Guenzet, A. Toumi et M. Camps, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 773.

(5) F. Coussemant, M. Hellin et B. Torck, *Les fonctions d'acidité et leur utilisation en catalyse acide basique*, 1969, Gordon and Breach, Science Publishers Inc.

(6) J. P. H. Boyer, R. J. P. Corriu et R. J. M. Perz, *Tetrahedron*, 27, 1971, p. 5255 et 4335.

Laboratoire de Chimie organique physique,
Faculté des Sciences,
Université d'Oran ès Senia,
République Algérienne.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactions modèles relatives à la synthèse totale de la lipoxamycine.* Note (*) de MM. **Eric Brown** et **Guy Adrian**, présentée par M. Henri Normant.

A titre de réactions modèles relatives à la synthèse totale de l'antibiotique lipoxamycine, nous décrivons la préparation de deux acides *N*-alkyl O-benzoxy hydroxamiques dérivés de la (±) sérine.

La *lipoxamycine* **1** est un antibiotique antifongique qui a été récemment isolé par Whaley ([1]) à partir d'une nouvelle souche de *Streptomyces Virginiæ*. La lipoxamycine **1** présente la particularité intéressante d'être un acide hydroxamique *N*-substitué. La présence, à côté de cette fonction réactive et facilement oxydable, d'un groupement alcool, d'un groupement amine primaire et de deux groupements carbonylés, permet de prévoir que la synthèse totale de la lipoxamycine posera un certain nombre de problèmes. La diversité de ces groupements fonctionnels limite *a priori* les voies d'accès que l'on peut raisonnablement envisager pour l'antibiotique **1**. En outre, l'emploi de groupements protecteurs paraît inévitable

$$\begin{array}{l} R-CO-CH_2-CH_2-\underset{\displaystyle OR'}{\underset{|}{N}}-CO-\underset{\displaystyle CH_2OR'}{\underset{|}{CH}}-NH-R'' \end{array}$$

$$\mathbf{1}\left\{\begin{array}{l} R = -(CH_2)_6-CO-(CH_2)_3-CH(CH_3)_2; \\ R' = R'' = H; \end{array}\right.$$

$$\mathbf{2}\left\{\begin{array}{l} R = -C_6H_5; \quad R' = -CH_2C_6H_5; \\ R'' = -CO_2-CH_2C_6H_5; \end{array}\right.$$

$$\mathbf{3}\left\{\begin{array}{l} R = -CH_3; \quad R' = -CH_2C_6H_5; \\ R'' = -CO_2CH_2C_6H_5. \end{array}\right.$$

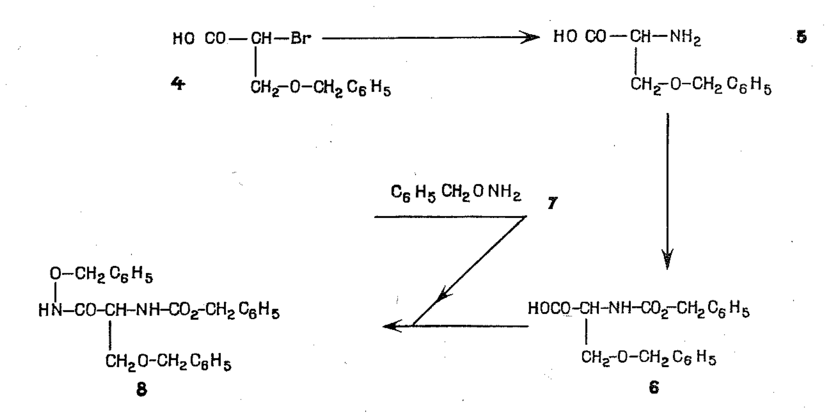
A titre de réactions modèles relatives à la synthèse totale de la lipoxamycine **1**, nous décrivons ci-après les préparations des composés apparentés **2** et **3**.

En traitant dans un autoclave l'acide β-benzoxy α-bromopropionique **4** ([2]) par une solution aqueuse concentrée d'ammoniac pendant 20 h à une température de 60°, on obtient l'*O*-benzyl (±) sérine **5**, F 220°, avec un rendement de 60 %. Par action du chloroformiate de benzyle, **5** fournit la *N*-carbobenzoxy *O*-benzyl (±) sérine **6**, F = 102° (acétate d'éthyle/éther de pétrole 1 : 2), avec un rendement de 98 % ([2]).

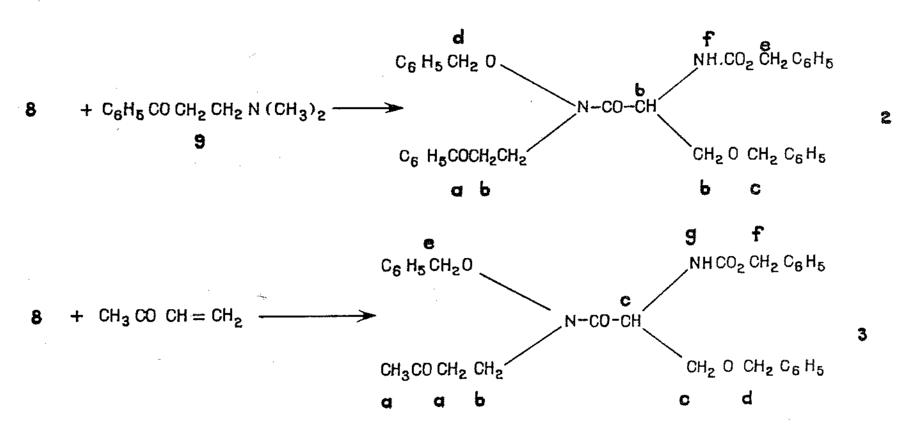
La benzyloxyamine **7** décrite ([3]), $\acute{E}_{10}$ 102°, a ensuite été préparée commodément par hydrolyse en milieu chlorhydrique concentré de la *N*-benzoxybenzamide ([4]).

Un mélange équimoléculaire de sérine protégée **6**, de benzyloxyamine **7** et de dicyclohexylcarbodiimide a été amené à réagir dans le tétrahydrofuranne (THF) à température ambiante pendant 20 h.

Après filtration de la dicyclohexylurée formée, évaporation du THF et cristallisation du résidu dans un mélange 1 : 3 d'acétate d'éthyle et d'éther de pétrole, on isole l'acide hydroxamique protégé **8**, F 98°, avec un rendement de 87 %. Infrarouge (KBr) (cm^{-1}) : 3 330 (–NH– de carbamate), 3 230 (–NH– d'acide hydroxamique), 1 690 (CO de carbamate) et 1 660 (CO d'acide hydroxamique). La microanalyse (C, H, N) et la RMN



confirment parfaitement la structure avancée pour le composé **8**. En traitant l'intermédiaire **8** par un équivalent de la base de Mannich **9**, $É_1$ 84-85° [préparée selon la littérature (5) à partir d'acétophénone], pendant 5 h au reflux du dioxanne, on obtient le composé **2** avec un rendement de 63 %, F 58° (isopropanol/acétate d'éthyle 1 : 5). Infrarouge (KBr) (cm^{-1}) : 3 360 (–NH– de carbamate), 1 720 (CO de carbamate), 1 695 (CO de phénone) et 1 650 (CO d'hydroxamate). RMN ($CDCl_3$) (10^{-6}) : δ 3,2 (tr.), J = 7 Hz (*a*); δ 3,6-4,45 (mult.) (*b*); δ 4,48 (s.) (*c*); δ 4,95 (s.) (*d*); δ 5,16 (s.) (*e*); δ 6,9 (massif) (*f*); δ 7,3-8,0 (massif) (protons des cycles aromatiques). Analyse $C_{34}H_{34}N_2O_6$: calculé %, C 72,07; H 6,05; N 4,94; trouvé %, C 71,99; H 6,00; N 5,14.



De façon analogue, l'acide hydroxamique protégé **8** a été traité par quatre équivalents de méthylvinylcétone pendant 4 h au reflux du dioxanne en présence d'une quantité catalytique de *tert*-butylate de potassium. De cette façon, on obtient le composé modèle **3** avec un rendement quantitatif, F 66° (acétate d'éthyle/éther de pétrole 1 : 4). Infrarouge

(KBr) (cm^{-1}) : 3 310 (–NH– de carbamate), 1 700-1 720 (CO de cétone et de carmabate) et 1 660 (CO d'hydroxamate). RMN ($CDCl_3$) (10^{-6}) : δ 2,05 (massif) (*a*); δ 2,65 (tr.), J=7 Hz (*b*); δ 3,6-4,30 (m.) (*c*); δ 4,50 (s.) (*d*); δ 4,90 (s.) (*e*); δ 5,16 (s.) (*f*); δ 5,70 (m.) (*g*); δ 7,30-7,35 (protons des cycles aromatiques). Analyse $C_{30}H_{32}N_2O_6$: calculé %, C 69,75; H 6,24; N 5,42; trouvé %, C 69,82; H 6,02; N 5,55.

(*) Séance du 24 juin 1974.

(1) H. A. Whaley, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93, 1971, p. 3767.
(2) W. Grassmann, E. Wünsch, P. Deufel et A. Zwick, *Chem. Ber.*, 91, 1958, p. 538.
(3) R. Behrend et K. Leuchs, *Annalen*, 257, 1890, p. 205.
(4) O. Oxner et W. Simon, *Coll. Czechoslov. Chem. Comm.*, 30, 1965, p. 4078.
(5) *Organic Syntheses*, Coll. III, p. 305.

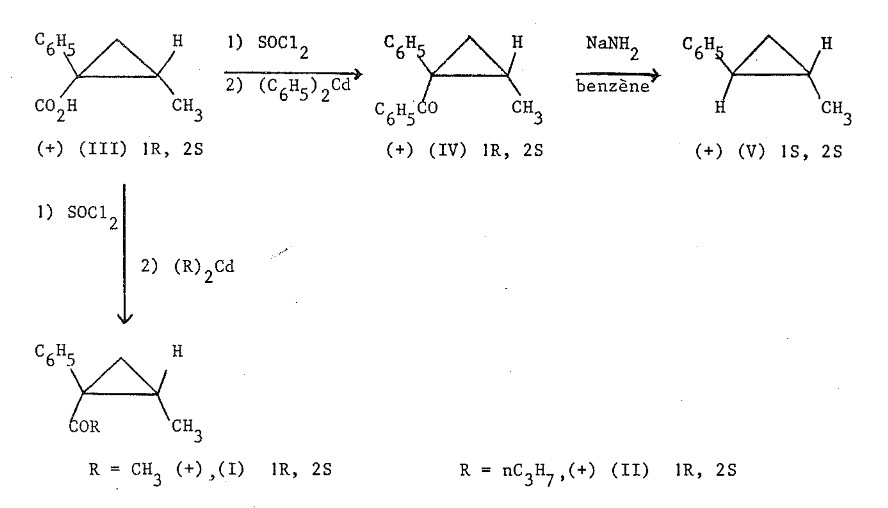
Laboratoire de Synthèse totale de Produits naturels
E. R. A. n° 394,
Faculté des Sciences,
route de Laval,
B. P. n° 535,
72017 *Le Mans-Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Facteurs déterminant le signe et l'amplitude de l'effet Cotton dans quelques méthyl-2 phényl-1 cyclopropylalkylcétones.* Note (*) de MM. **Jean Ranfaing, Bernard Calas** et **Louis Giral**, transmise par M. Max Mousseron.

Après avoir déterminé les configurations absolues de quelques méthyl-2 phényl-1 cyclopropylalkylcétones optiquement actives, nous avons relié les propriétés chiro-optiques observées aux conformations préférentielles adoptées par ces composés.

Dans les méthyl-2 phényl-1 cyclopropylalkylcétones optiquement actives, le signe et l'amplitude de l'effet Cotton observé peuvent être liés soit à la disposition relative des groupement phényle et carbonyle dans l'enchaînement chiral C_6H_5—C—CO—R [(1), (2)], soit à celle du cyclopropane et de la fonction cétonique [(3), (4)], soit aux deux à la fois. Nous avons tenté de préciser pour deux d'entre elles (I) et (II) le facteur prépondérant.

Les composés (+) (I) et (+) (II) sont obtenus à partir de l'acide (+) méthyl-2 phényl-1 cyclopropanecarboxylique (III) (5). L'acide racémique provient de l'hydrolyse des méthyl-2 phényl-1 cyclopropanecarbonitriles *cis* et *trans* (6). Les configurations de (+) (I); (+) (II) et (+) (III) ont été déterminées à partir de la cétone (+) (IV) qui traitée par une suspension d'amidure de sodium dans le benzène conduit au (+) méthyl-2 phényl-1 cyclopropane (V) de configuration 1 S, 2 S [(7), (8)].



Une étude par RMN (9) nous a permis de préciser que (+) (I) existe préférentiellement sous une conformation *s-trans* ($\delta_{CH_3}^{CCl_4} - \delta_{CH_3}^{C_6D_6} = +2$ Hz) alors que (+) (II) se trouve sous une conformation *s-cis* ($\delta_{CH_3}^{CCl_4} - \delta_{CH_3}^{C_6D_6} = -1{,}5$ Hz).

Les cétones (+) (I) et (+) (II) présentent aux envitons de 300 nm un effet Cotton positif attribuable à la transition $n \rightarrow \pi^*$ du carbonyle (*fig.* 1). Si on supopse que les propriétés

chirales observées sont uniquement dues au chromophore $C_6H_5—\overset{|}{\underset{|}{C}}—CO—R$ [(1), (2)] il faut admettre que seuls les conformères dans lesquels l'intéraction carbonyle phényle est maximale contribuent de manière efficace à l'activité optique.

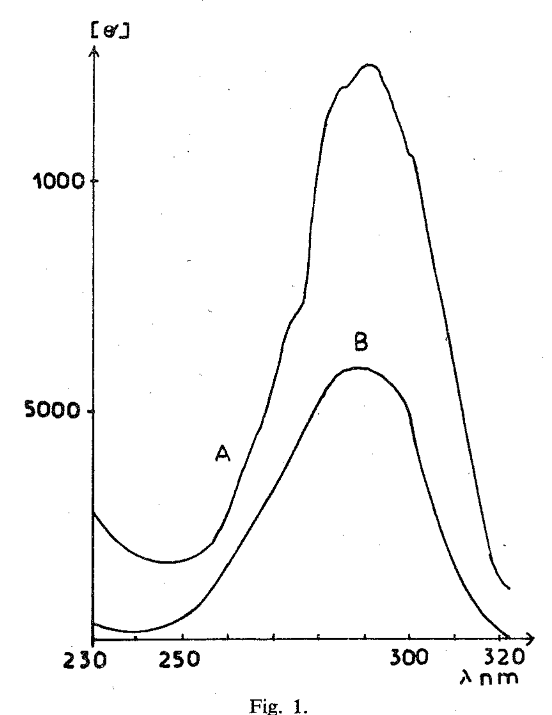


Fig. 1.
Courbe A : DC de (+) I. Courbe B : DC de (+) I.

Or, les deux formes énantiomères proposées par Moscowitz et coll. (1) pour rendre compte de cette intéraction ne sont pas compatibles avec la conformation préférentielle observée pour (+) (I). Quant à (+) (II) compte tenu de l'étude conformationnelle réalisée par RMN, la disposition relative du carbonyle et du groupement aromatique est telle qu'un effet Cotton négatif devrait être observé.

L'existence d'un chromophore cétonique β-γ insaturé ne permet pas ici de rendre compte des propriétés chiro-optiques de (+) (I) et (+) (II).

Si à présent on utilise les règles développées par Djerassi (3) et Snatzke (4) et modifiées par Tocanne (10) pour rendre compte de l'activité optique de cétones α-cyclopropaniques, on obtient les représentations reportées sur les figures 2 et 3.

L'espace est divisé en huit quadrants délimités par les plans nodaux P_1, P_2 et P_3. Le signe des contributions à l'effet Cotton des groupements situés dans les différents quadrants est reporté sur les figures 2 et 3.

L'application de ces concepts permet de rendre compte du signe de l'effet Cotton présenté par (+) (I) et (+) (II). Ainsi pour la (+) méthyl-2 phényl-1 cyclopropylméthylcétone 1 R, 2 S (I) sous la conformation *s-trans* (*fig.* 1), le méthyle en 2 du cycle

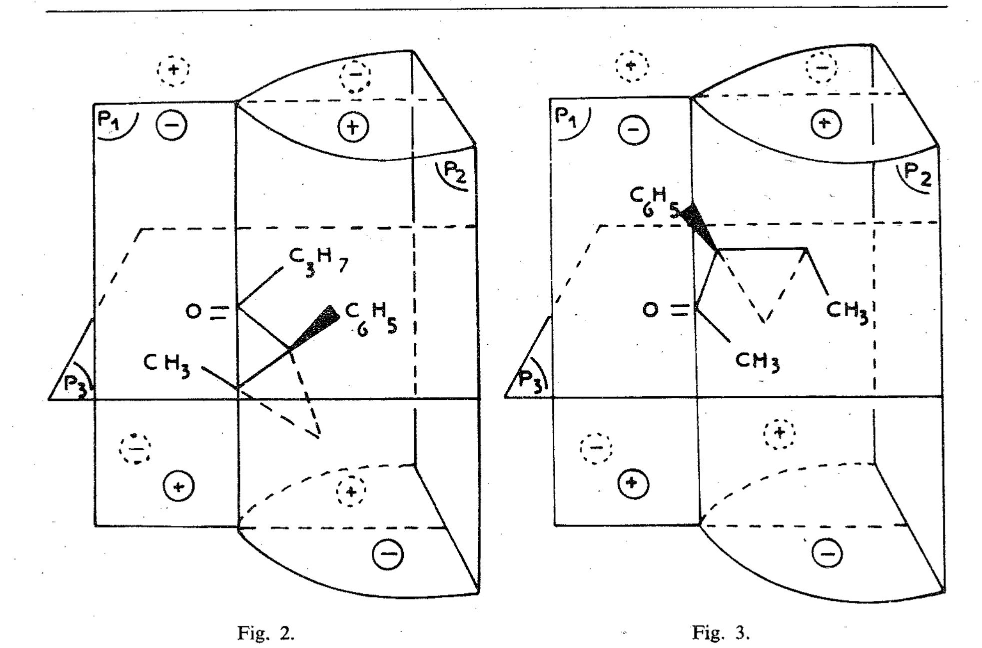


Fig. 2.

Fig. 3.

ainsi que le groupement méthyle de l'acétyle sont situés dans le plan nodal P_3. Quant au méthylène du cycle cyclopropanique et au phényle, ils se situent tous deux dans des octants positifs. L'effet Cotton présenté par (+) (I) doit donc être positif ce qui est bien vérifié (*fig.* 1). De même pour la (+) méthyl-2 phényl-1 cyclopropyl-*n*-propylcétone 1 R, 2 S *s-cis*, le phényle et le méthylène cyclopropanique situés dans des octants positifs déterminent de manière non ambigüe les propriétés chiro-optiques observées (*fig.* 3).

En conclusion, cette étude montre que c'est l'interaction phényle cycle cyclopropanique qui détermine le signe de l'effet Cotton observé dans les méthyl-2 phényl-1 cyclopropypylalkylcétones.

(*) Séance du 17 juin 1974.

(1) A. Moscowitz, K. Mislow, M. A. W. Glass et C. Djerassi, J. *Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 1945.
(2) P. Grabbe, *Applications de la dispersion optique rotatoire et du dichroisme circulaire en Chimie organique*, Gauthier-Villars, Paris, 1968, p. 492.
(3) C. Djerassi, W. Klyne, T. Norin, G. Ohloff et E. Klein, *Tetrahedron*, 21, 1965, p. 163.
(4) K. Schaffner et G. Snatzke, *Helv. Chim. Acta*, 48, 1965, p. 347.
(5) J. Ranfaing, *Doctorat de Spécialité*, Montpellier 1972.
(6) A. Accary, Y. Infarnet et J. Huet, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1973, p. 2424.
(7) H. M. Walborsky, L. E. Allen, H. J. Traenckner et E. J. Powers, *J. Org. Chem.*, 36, 1971, p. 2837.
(8) L. Verbitt et Y. Inouye, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 5717.
(9) J. Seyden-Penne, P. Arnaud, J. L. Pierre et M. Plat, *Tetrahedron Letters*, 1967, p. 3719.
(10) J. F. Tocanne, *Tetrahedron*, 28, 1972, p. 389.

Laboratoire de Chimie structurale organique,
Université des Sciences et Techniques
du Languedoc,
place Eugène-Bataillon,
34060 *Montpellier-Cedex.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Échangeur carboxylate. Réaction d'échange avec un ion compensateur monovalent.* Note (*) de MM. **Bernard Auclair, André Kergreiss** et **Michel Guillou**, présentée par M. Georges Champetier.

Le pH d'une solution d'électrolyte monovalent en équilibre avec un échangeur carboxylate conditionné sous forme acide est fonction des quantités respectives d'électrolyte et d'échangeur. La concentration et le volume de la solution d'électrolyte étant maintenus constants, la relation liant le pH et la masse d'échangeur a été établie. Les vérifications expérimentales montrent la validité des hypothèses.

L'étude des échangeurs carboxylates est généralement entreprise à partir des courbes de neutralisation. Pour les interpréter, on peut se servir de la relation modifiée de Henderson-Hasselbach proposée par Kern ([1]) pour les polyélectrolytes, ou bien utiliser les approches théoriques de Katchalsky ([2]) et de Michaeli ([3]). Selegny et coll. ([4]) donnent également une relation liant le pH d'une solution au degré de neutralisation de l'échangeur. Les équations proposées par ces différents auteurs ne sont applicables que pour un degré de neutralisation suffisamment important. Nous nous proposons d'étudier le cas où l'échangeur est faiblement dissocié.

Mise en équation de la réaction d'échange. — Un échantillon d'échangeur carboxylate peut être caractérisé par :

(*a*) Sa masse m déterminée sous forme acide et à sec.

(*b*) Son taux de gonflement $tg = m_{H_2O}/(m+m_{H_2O})$, relation dans laquelle m_{H_2O} représente la masse d'eau contenue dans l'échangeur, celui-ci étant sous forme acide et en équilibre avec de l'eau pure.

(*c*) Sa capacité d'échange CE. Elle est déterminée par un dosage en retour ([5]), et s'exprime en milliéquivalents par gramme d'échangeur acide et sec.

Cet échantillon conditionné sous forme acide étant placé dans une solution d'électrolyte monovalent A^-, M^+ de concentration Co et de volume V, il se produit la réaction d'échange suivante :

$$\overline{H^+}+M^+ \rightleftarrows H^+ + \overline{M^+}.$$

Avec les conventions :

X, espèce en solution.

$\overline{X}$, espèce contenue dans l'échangeur d'ions gonflé de solvant.

Il lui correspond le coefficient de sélectivité :

$$K_s = \frac{|H^+|.|\overline{M_+}|}{|\overline{H^+}|.|M^+|}.$$

Les groupes fonctionnels RH sont acides faibles, on peut définir une constante d'acidité moyenne K_a telle que

$$K_a = \frac{|\overline{R^-}|.|\overline{H^+}|}{|\overline{RH}|}.$$

La réaction d'échange étant peu importante, la concentration en groupes dissociés $|\overline{R^-}|$ peut être négligée devant celle des groupes non dissociés $|\overline{RH}|$. Pour la même raison, la concentration en ions compensateurs dans la solution d'équilibrage peut être considérée comme constante :

$$|\overline{RH}| = \frac{C_E m}{\bar{v}}, \qquad |M^+| = Co,$$

où $\bar{v}$ représente le volume de solution contenue dans l'échangeur.

En négligeant l'effet Donnan, le nombre de protons présents dans la solution d'équilibrage est égal au nombre d'ions compensateurs qui ont pénétré dans l'échangeur. D'autre part, les acidités étant faibles la concentration en protons $|\overline{H^+}|$ peut être négligée devant celle en ions compensateurs $|\overline{M^+}|$. D'où la relation suivante :

$$|\overline{R^-}| = |\overline{M^+}| = |H^+|\frac{V}{\bar{v}}.$$

En éliminant la concentration en protons $|\overline{H^+}|$ entre la constante d'acidité K_a et le coefficient de sélectivité K_s et en remplaçant les concentrations par leurs valeurs, il vient :

(1) $$K_a K_s = \frac{|\overline{R^-}|}{|\overline{RH}|}|H^+|\frac{|\overline{M^+}|}{|M^+|} = \frac{|H^+|^3 (V/\bar{v})^2}{(C_E m/\bar{v})\,Co}.$$

Pour un échangeur homogène, le degré de dissociation étant faible, le volume $\bar{v}$ est proportionnel à la masse m d'échangeur présent, c'est-à-dire au nombre d'échantillons N immergés dans la solution d'équilibrage. L'équation (1) se réduit alors à l'expression suivante :

$$pH = K - \frac{2}{3}\log N,$$

dans laquelle K est une constante si les variations de la constante d'acidité et du coefficient de sélectivité sont négligeables dans le domaine d'étude utilisé.

Résulats expérimentaux. — Les vérifications expérimentales ont été réalisées sur des membranes échangeuses d'ions fournies par le CRITER (Centre de Recherches des Industries Textiles de Rouen). Elles sont constituées par du polyalcool vinylique greffé par de l'acide acrylique suivant la méthode aux ions cériques décrits par Mino et Kaizerman [6]. Le mécanisme de la réaction est du type

$$\mathrm{PAV}\!>\!\underset{\displaystyle |\atop H}{C}-OH + Ce^{4+} \;\rightarrow\; \left\{\begin{array}{c} \mathrm{PAV}\!>\!\dot{C}-OH \\ \text{ou} \quad + Ce^{3+} + H^+ \\ \mathrm{PAV}\!>\!\underset{\displaystyle |\atop H}{C}-\dot{O} \end{array}\right\} \xrightarrow{n\text{-}CH_2=CH-R} \text{PAV greffé.}$$

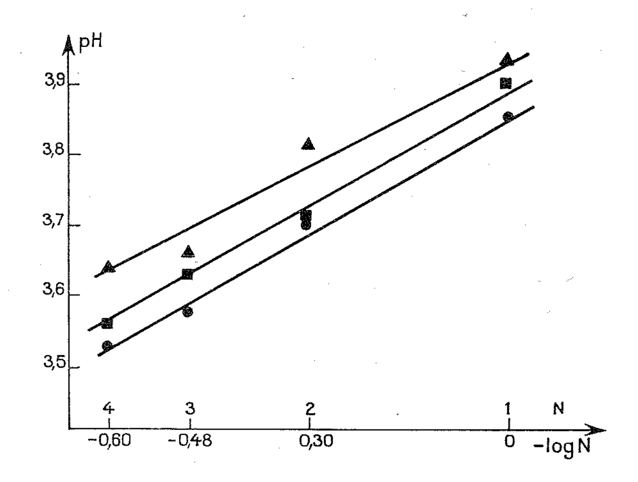
Nous disposions de trois types de membranes repérées par M_1, M_2, M_3 dont les taux de gonflement et les capacités d'échange figurent dans le tableau suivant :

Caractéristiques des échangeurs étudiés.

Echangeur	M_1	M_2	M_3
C_E méq . g^{-1}	2,18	2,21	2,03
tg en %	30,2	37,8	59,8

Une série de dix échantillons est découpée dans chaque membrane à l'aide d'un emporte-pièce. Un certain nombre N d'échantillons conditionnés sous forme acide sont immergés dans un volume déterminé de chlorure de potassium 10^{-2} molaire. Lorsque l'équilibre est réalisé, ce qui nécessite environ deux semaines, le pH de la solution d'équilibrage est mesuré.

Nous avons représenté sur un graphique les pH mesurés en fonction du nombre N d'échantillons présents dans la solution.



pH en fonction de log N.
(●) M_1 pente = 0,67; (■) M_2 pente = 0,70; (▲) M_3 pente = 0,74.

Les pentes des différentes courbes qui théoriquement devraient être de 2/3 se révèlent en fait légèrement supérieures. Cela peut s'expliquer par les différentes approximations que nous avons faites pour établir la relation (2); un calcul plus détaillé tenant compte des hétérogénéités des échantillons paraîtra ultérieurement. Toutefois, les résultats obtenus montrent que les variations des coefficients d'activité dans l'échangeur sont faibles dans le domaine de concentration étudié.

(*) Séance du 5 juin 1974.

(1) W. KERN, *Biochem. Zeit.*, 301, 1939, p. 338.
(2) A. KATCHALSKY, *Prog. Biophys.*, 4, 1954, p. 1.
(3) I. MICHAELI et A. KATCHALSKY, *J. Polym. Sci.*, 23, 1957, p. 683.
(4) E. SELEGNY, E. KORNGOLD et Y. MERLE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 2252.
(5) F. HELFFERICH, *Ion Exchange*, Mc Graw-Hill, 1962, p. 91.
(6) MINO et KAIZERMAN, *J. Polym. Sci.*, 31, 1958, p. 248.

Laboratoire d'Énergétique
et d'Électrochimie des matériaux,
Université de Paris - Val-de-Marne,
avenue du Général-de-Gaulle,
94000 *Créteil*
et
Laboratoire de Génie chimique,
Institut Universitaire de Technologie,
Université de Dakar,
B. P. n° 5085,
Dakar Fann,
Sénégal.

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Synthèse, polymérisation et copolymérisation cationique du (méthoxy-4 méthyl-2 phényl)-1 propène.* Note (*) de Mlle **Françoise Barre** et M. **Ernest Maréchal**, transmise par M. Georges Champetier.

(Le méthoxy-4 méthyl-2 phényl)-1 propène a été synthétisé et sa polymérisation cationique étudiée. Les rapports de réactivité du couple styrène-(méthoxy-4 méthyl-2 phényl)-1 propène ont été déterminés.

Dans une série d'articles précédents [([1])-([3])] nous avons montré l'influence de la nature du groupe alcoxy sur la polymérisation de divers alcoxy propènes. De plus, des travaux antérieurs [([4]), ([5])] faits dans notre laboratoire avaient attiré notre attention sur les problèmes de complexation qui pouvaient apparaître lors de la polymérisation cationique d'un monomère porteur d'un groupe méthoxy.

Afin de préciser ces deux aspects de la polymérisation des vinyl et propényl benzènes alcoxylés nous avons entrepris l'étude de la polymérisation de divers dérivés méthylés du styrène et du propényl benzène [([6]), ([7])]. Le travail actuel concerne le (méthoxy-4 méthyl-2 phényl)-1 propène.

1 Synthèse du monomère. — Nous avons préparé ce monomère au sujet duquel nous n'avons relevé aucune référence dans la littérature, par réduction de la méthoxy-4 méthyl-2 propiophénone et déshydratation de l'alcool correspondant. La méthoxy-4 méthyl-2 propiophénone a été obtenue selon Miquel, Buu Hoï et Royer ([8]) en condensant le méthyl-3 anisole avec le chlorure de propionyle en présence de chlorure d'aluminium dans le sulfure de carbone. Nous avons obtenu un mélange de dérivés ortho et para mais ce dernier dépose au bout de 48 h de la solution maintenue au réfrigérateur. Le (méthoxy-4 méthyl-2 phényl)-1 propanol est obtenu par réduction de la cétone précédente par l'hydrogéno aluminate de lithium. Son spectre de résonance magnétique nucléaire présente les caractéristiques attendues; notons que les protons du méthylène qui apparaissent sous forme d'un multiplet entre 1,48 et $1{,}95.10^{-6}$ et sont couplés avec ceux du méthyle (7 Hz) et celui du carbone tertiaire (6,5 Hz) sont équivalents en résonance magnétique nucléaire contrairement à ce que nous avions observé avec le (méthoxy-4 tétraméthyl phényl)-1 propanol dont les protons méthyléniques, par suite de l'encombrement stérique présentaient un couplage différent avec le proton tertiaire.

$$J_{H_B-H_X} = 6\,\text{Hz}\ ;\ J_{H_A-H_X} = 8\,\text{Hz}$$

Par distillation de cet alcool sur hydrogénosulfate de potassium on obtient le (méthoxy-4 méthyl-2 phényl-1)-1 propène qui ne semble pas avoir été préparé précédemment.

Rt 50%; $n_D^{26} = 1,530$; $E_{0,5} = 80°$ C. Sur le spectre d'absorption infrarouge on relève à 3 020 cm^{-1} la bande de vibration des CH vinyliques. Le spectre de résonance magnétique nucléaire présente les caractéristiques suivantes :

— à $1,9.10^{-6}$, le quadruplet des protons du méthyle aliphatique couplés avec les deux protons vinyliques :

$$H_X(\ldots)C{=}C(CH_3)H_A \qquad J_{H_A-CH_3} = 6\,Hz \qquad J_{H_X-CH_3} = 1,2 \text{ à } 1,5\,Hz$$

— à $2,22.10^{-6}$ le pic des protons du méthyle aromatique;

— à $3,68.10^{-6}$ le pic des protons méthoxyliques;

— à 5,88 et $6,02.10^{-6}$ deux quadruplets dus au proton H_A couplé avec H_X et avec CH_3. $J_{H_A-H_X} = 15,5$ Hz;

— à $6,5.10^{-6}$ le centre de deux quadruplets non résolus, correspondant au proton H_A l'un des quadruplets est inclus dans le massif des protons benzéniques;

— à $6,6.10^{-6}$ le massif du aux protons aromatiques en 3 et 5;

— à $7,25.10^{-6}$ le massif du au proton aromatique en 6.

La valeur de la constante de couplage tend à montrer que les deux protons sont en position *trans* par rapport à la double liaison.

Les caractéristiques des spectres R M N des divers composés cités sont résumés dans le tableau.

TABLEAU

	CH_3 arom.	H(6)	H(3,5)	CH_3O	CH_3 aliph	CH_2	OH	H_A	H_X	—CH—O
Cétone	2,54	7,76	6,77	3,58	1,18	2,91	–	–	–	–
Alcool	2,27	7,31	6,62	3,73	0,89	1,7	3,20	–	–	4,73
Monomère	2,22	7,25	6,60	3,68	1,8	–	–	5,88	6,5	–

2. ESSAIS D'HOMOPOLYMÉRISATION CATIONIQUE DU MÉTHOXY-4 MÉTHYL-2 PHÉNYL-1 PROPÈNE. — Dans les parties 2 et 3, [A] et [M] représentent les concentrations en monomère et en amorceur en mole. l^{-1}, R % le rendement en polymère précipité par le méthanol, [η] la viscosité intrinsèque en (100 cm^3) g^{-1}, θ la température de polymérisation en °C, *t* la durée de la polymérisation en minutes. Compte tenu de la faible quantité de monomère dont nous disposions nous avons essentiellement réservé celui-ci à la détermination des rapports de réactivité et les essais d'homopolymérisation ont été extrêmement limités.

Dans ce qui suit, [M] = 0,1 et [A] = 0,0065.

Dans le dichloro-1.2 éthane : θ = 0°C, *t* = 5 mn : aucun polymère précipitable par le méthanol n'a été obtenu.

Dans le chlorure de méthylène : θ = −72°C, *t* = 10 mn; nous avons obtenu avec un rendement de 35 % un polymère précipitable par le méthanol et pour lequel [η] = 0,1.

3. RAPPORTS DE RÉACTIVITÉ DU COUPLE (MÉTHOXY-4 MÉTHYL-2 PHENYL)-1 PROPÈNE-STYRÈNE. — Les copolymérisations ont été effectuées dans le chlorure de méthylène $[M_1] + [M_2] = 0,1$; $[TiCl_4] = 0,0065$, température de polymérisation : −72°C. La compo-

sition du copolymère a été obtenue par spectrographie infrarouge (bande à 700 cm^{-1} du styrène. Les valeurs trouvées sont données ci-dessous, l'indice 1 est relatif au (méthoxy-4 méthyl-2 phényl)-1 propène et l'indice 2 au styrène.

$$r_1 = 0,7 \pm 0,4 \qquad \text{et} \qquad r_2 = 2,0 \pm 0,9.$$

Que ce soit vis-à-vis du cation styrénique ou méthoxy styrénique ce monomère est moins réactif que le styrène. Pour le couple styrène (indice 2)-anéthole (indice 1) les valeurs suivantes avaient été obtenues (3) :

$$r_1 = 4,8 \pm 0,1 \qquad \text{er} \qquad r_2 = 0,46 \pm 0,05.$$

Par conséquent dans le cas de l'anéthole non substitué par un groupe méthyle le classement inverse est observé : l'anéthole est plus réactif que le styrène quel que soit le cation. Le classement de ces trois monomères s'établit donc ainsi :

Méthyl 2 anéthole < styrène < Anéthole.

Le classement théorique résultant de la comparaison des énergies de stabilisation calculées par rapport au cation benzènique par la méthode de Hückel est le suivant :

Styrène < Anéthole < Méthyl 2 Anéthole.

Le décalage entre les positions du dérivé méthylé en ortho dans les deux classements est du à l'effet stérique du méthyle en ortho. Nous avons déjà observé cet effet dans le cas des triméthyl styrènes substitués en ortho et relié la diminution de réactivité à la valeur de la constante de couplage des deux protons du CH_2 vinylique ([9]). Nous avons pu montrer ainsi que cet abaissement de la réactivité provenait d'une diminution de la conjugaison entre le cycle phényle et le groupe vinyle due à un rejet de cette double liaison hors du plan du cycle par effet stérique du CH_3. Une discussion sur la réactivité des divers monomères méthoxylés sera faite ultérieurement.

(*) Séance du 24 juin 1974.

([1]) J. C. DA SILVA et E. MARÉCHAL, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1974, 1e partie, p. 779.
([2]) J. C. DA SILVA et E. MARÉCHAL, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1974, 2e partie, p. 1029.
([3]) J. C. DA SILVA et E. MARÉCHAL, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1974.
([4]) J. P. TORTAI et E. MARÉCHAL, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 2673.
([5]) M. MAYEN et E. MARÉCHAL, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 4662.
([6]) F. BARRE et E. MARÉCHAL, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 449.
([7]) F. BARRE et E. MARÉCHAL, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 540.
([8]) J. F. MIQUEL, Ng. Ph. BUU HOI et R. ROYER, *J. Chem. Soc.*, 1955, p. 3417.
([9]) J. ZWEGERS et E. MARÉCHAL, *Bull. Soc. chim, Fr.*, 1972, p. 1957.

Laboratoire de Chimie macromoléculaire,
I. N. S. C. I.R.,
B. P. n° 08,
76130 *Mont-Saint-Aignan.*

CHIMIE DE COORDINATION. — *Étude par spectroscopie photoélectronique ultraviolette de la basicité de quelques éthers cycliques aliphatiques et de leur coordination au diméthylzinc.* Note (*) de MM. **Gaston Levy** et **Philippe de Loth**, présentée par M. Fernand Gallais.

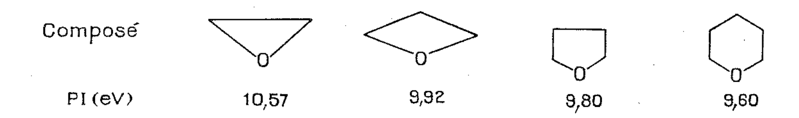
La détermination des potentiels d'ionisation des éthers cycliques peut être utilisée comme mesure de leur basicité vis-à-vis d'un acide tel que le diméthylzinc. L'étude des complexes correspondants confirme cette conclusion.

Un travail récent de K. Yoshikawa et coll. (1) vient demontrer qu'il existe une relation linéaire entre les premiers potentiels d'ionisation verticaux des amines cycliques aliphatiques et les constantes de couplage J ($^{13}C-H$) des cycloalcanes correspondants (cycles C_3 à C_7) qui ont été publiés dans la littérature (2). Ces constantes de couplage varient comme la nature de l'hybridation des orbitales des liaisons du carbone, et si l'on admet que les orbitales de liaison de l'atome d'azote dans ces amines sont dans le même état que celles du carbone, constituent un moyen indirect d'évaluation de la proportion de caractère *s* du doublet de l'azote. Le travail de Yoshikawa permet d'avoir recours aux potentiels d'ionisation pour obtenir les mêmes renseignements, c'est-à-dire que la spectroscopie photoélectronique permet de faire une étude comparative de la proportion de caractère *s* des « paires libres » portées par les différents atomes d'azote des amines cycliques. Celles-ci peuvent ainsi être classées selon leur basicité dans la mesure où l'on admet que, dans les conditions de l'expérience, cette basicité dépend directement du caractère *s* du doublet.

Nous avons entrepris une étude similaire relative aux éthers cycliques aliphatiques dans le but d'expliquer la constatation expérimentale faite il y a quelques années (3) suivant laquelle les composés d'addition 1-2 que le diméthylzinc forme avec les éthers cycliques sont d'autant plus stables que la taille du cycle est plus importante. Le tableau donne les

TABLEAU

Potentiels d'ionisation verticaux des éthers cycliques aliphatiques



valeurs des potentiels d'ionisation verticaux des composés étudiés et la figure 1 montre que ces potentiels sont corrélés linéairement, comme ceux des amines cycliques, aux constantes de couplage J ($^{13}C-H$) des cycloalcanes correspondants. Sur cette figure nous avons reporté les résultats de K. Yoshikawa relatifs aux amines cycliques (A) et nos propres résultats (B) concernant ces mêmes composés. On peut constater que la droite que nous obtenons est rigoureusement parallèle à celle obtenue par cet auteur, mais qu'elle a subi une translation verticale de 0,15 eV, translation que peut expliquer l'utilisation de deux types d'appareils différents.

Quoi qu'il en soit, on voit que les potentiels d'ionisation des paires libres de l'oxygène dans les éthers cycliques croissent lorsque la taille du cycle diminue, ce que l'on peut expliquer, comme pour l'azote, par un changement d'hybridation de l'atome d'oxygène lorsqu'on passe de l'oxyde d'éthylène au tétrahydropyranne. Ainsi, dans les éthers cycliques, comme dans les amines cycliques, le pourcentage de caractère *s* des paires électroniques libres de l'azote et de l'oxygène augmenterait quand la taille du cycle décroît. Comme

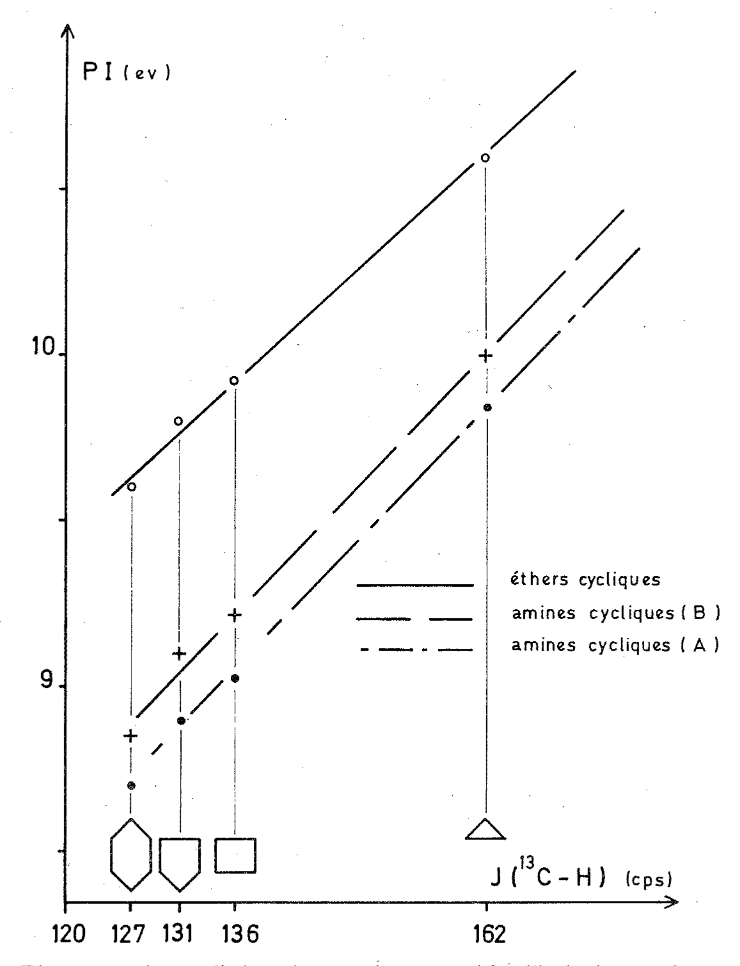


Fig. 1. — Diagramme de corrélation des premiers potentiels d'ionisation verticaux des éthers cycliques aliphatiques avec les constantes de couplage J (^{13}C—H) des cycloalcanes correspondants.

nous l'avons admis précédemment, il revient au même de dire que la basicité du composé étudié est une fonction croissante de l'encombrement du cycle correspondant. On comprend alors pourquoi le tétrahydropyranne forme avec l'acide de Lewis $ZnMe_2$ un complexe relativement plus stable que celui que peut donner l'oxyde d'éthylène.

En fait, dans les conditions qu'impose la spectroscopie photoélectronique, le second est entièrement détruit, mais le premier est déjà assez fortement dissocié.

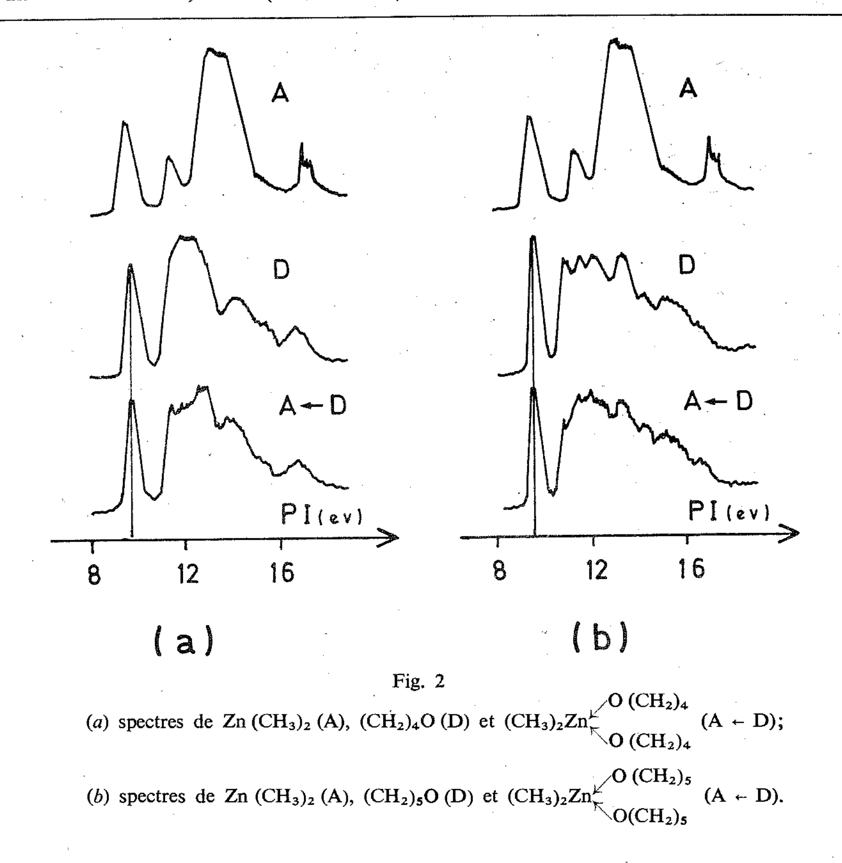


Fig. 2

(*a*) spectres de $Zn(CH_3)_2$ (A), $(CH_2)_4O$ (D) et $(CH_3)_2Zn \overset{\swarrow O(CH_2)_4}{\underset{\nwarrow O(CH_2)_4}{}}$ (A ← D);

(*b*) spectres de $Zn(CH_3)_2$ (A), $(CH_2)_5O$ (D) et $(CH_3)_2Zn \overset{\swarrow O(CH_2)_5}{\underset{\nwarrow O(CH_2)_5}{}}$ (A ← D).

La figure 2 représente les spectres photoélectroniques de l'accepteur ($ZnMe_2$), de deux des donneurs, le tétrahydrofuranne et le tétrahydropyranne, ainsi que ceux des complexes correspondants : $ZnMe_2.2\,O(CH_2)_4$ et $ZnMe_2.2\,O(CH_2)_5$. On voit que les spectres des complexes sont très voisins de ceux des donneurs, et que l'atténuation du pic relatif au doublet libre de l'oxygène, maintenant engagé dans le complexe, est faible. C'est ce qui amène à envisager une dissociation partielle du composé 1-2 en composé 1-1 et en donneur libre suivant;

$$Me_2Zn \overset{\swarrow D}{\underset{\nwarrow D}{}} \rightleftarrows Me_2Zn \leftarrow D + D.$$

Ce fait paraît du reste confirmé par le dosage gravimétrique du zinc dans les composés étudiés, analyse qui nous a conduits à des rapports molaires donneur/accepteur égaux respectivement à 1,7 pour le tétrahydrofuranne et 1,9 pour le tétrahydropyranne.

Partie expérimentale. — Les composés $Me_2Zn.2O(CH_2)_4$ et $Me_2Zn.2O(CH_2)_5$ ont été préparés par la méthode utilisée par Thiele [4].

Le zinc a été dosé par gravimétrie de l'oxyde ZnO suivant le technique déjà employée antérieurement au laboratoire [5].

Les spectres photoélectroniques ont été obtenus avec un appareil « Perkin-Elmer » PS 16 utilisant la radiation de He I, $\lambda = 584$ Å (21,21 eV), les potentiels d'ionisation étant mesurés par rapport à une référence constituée par l'ensemble des deux doublets $^2P_{3/2}$-$^2P_{1/2}$ d'un mélange krypton-argon.

(*) Séance du 24 juin 1974.

(1) K. Yoshikawa, M. Hashimoto et I. Morishina, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96, 1974, p. 288.
(2) J. J. Burke et P. C. Lauterbur, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 1870.
(3) K. H. Thiele et P. Zdunneck, *Organometal. Chem. Rev.*, 1, 1966, p. 337.
(4) K. H. Thiele, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 319, 1962, p. 183.
(5) G. Levy et P. de Loth, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 481.

Laboratoire de Chimie de Coordination du C. N. R. S.,
B. P. n° 4142,
31030 *Toulouse Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation d'aldéhydes à groupement halogéno-vinylique et leur hydrolyse en oxo-3 cyclopentènes.* Note (*) de

Mlle **Thérèse Cuvigny**, MM. **Jean-François Le Borgne**, **Marc Larchevêque** et **Henri Normant**, Membre de l'Académie.

Les aldimines lithiées, préparées au moyen des amidures activés, ont conduit aux aldéhydes à groupement halogénovinylique. L'hydrolyse acide de ces derniers ne permet pas d'isoler les céto-aldéhydes-1.4 mais fournit directement les oxo-3 cyclopentènes.

La préparation aisée des imines lithiées à l'aide des dialcoylamidures de lithium activés, obtenus par métallation directe des amines aliphatiques au moyen du lithium en milieu HMPT/benzène, nous a conduits à poursuivre l'étude de leur réactivité.

Les cétimines lithiées nous ont déjà permis la synthèse de méthylcétones, de cétones chlorées diverses ([1]) et de dicétones-1.4 ([2]). Les aldimines lithiées, condensées avec des dérivés dihalogénés saturés, mènent aux aldéhydes ω-halogénés et aux dialdéhydes ([3]).

Si les aldéhydes ω-halogénés saturés, souvent difficiles d'accès sont cependant décrits, les aldéhydes halogénés insaturés, composés particulièrement fragiles, sont pratiquement inconnus.

Récemment, Meyers, à partir des dihydro-1.3 oxazines, a isolé pour la première fois le bromo-4 pentène-4 al avec un rendement de 60 % en produit brut ([4]).

L'alcoylation des aldimines lithiées par les dihalogéno éthyléniques devait conduire à une méthode générale de synthèse des aldéhydes halogénés insaturés.

Nous avons opposé les aldimines lithiées (A) :

$$\begin{matrix}R_1\\ \quad\rangle CH-CH=N-C_6H_{11}\\ R_2\end{matrix} \xrightarrow[C_6H_6,\ HMPT]{Li,\ Et_2NH} \begin{matrix}R_1\\ \quad\rangle \overset{\ominus}{C}\text{---}CH\text{---}\overset{Li^{\oplus}}{N}-C_6H_{11}\\ R_2\end{matrix} \quad (A)$$

à trois groupes de dérivés dihalogénoéthyléniques : les dihalogéno-2.3 propènes : $XCH_2CX = CH_2$, les dichloro-1.3 propène et butène-2 : $XCH_2CH{=}CXR$ et le dichloro-1.4 butène-2 : $ClCH_2-CH{=}CH-CH_2Cl$.

Dans tous les cas, l'aldimine lithiée, préalablement obtenue par addition de l'aldimine au diéthylamidure de lithium vers — 60°, est ajoutée au dérivé dihalogéné, dilué de THF et maintenu à — 70°. L'hydrolyse est effectuée par l'acide chlorhydrique dilué à — 40° mais les dérivés $R_1 = R_2 = H$ sont hydrolysés dans de meilleures conditions à 0° par une solution d'acide tartrique.

Les dérivés $ClCH_2CCl{=}CH_2$ et $ClCH_2CH{=}CHCl$ se condensent mal. Ils ont été transformés *in situ* en chloro iodés $I\,CH_2CCl{=}CH_2$ et $I\,CH_2CH{=}CHCl$ par addition d'une quantité stœchiométrique d'iodure de sodium dans le milieu.

A. Condensation des dihalogéno-2.3 propènes :

$$(A) \xrightarrow[2)\ H_2O,\ H^{\oplus}]{1)\ XCH_2CX{=}CH_2} CH_2{=}CXCH_2-\underset{R_2}{\overset{R_1}{C}}-CHO$$

Le tableau I résume quelques essais.

Les résultats sont satisfaisants mais les rendements sont nettement améliorés avec les aldéhydes lourds (essais 5 et 6) insolubles dans l'eau.

TABLEAU I

Aldéhydes $CH_2{=}CXCH_2C(R_1)(R_2)CHO$

N° essai	R_1	R_2	X	Rendement (%) (produit pur isolé)
1.............	H	H	Br	50
2.............	H	C_2H_5	Br	60
3.............	H	n-C_4H_9	Cl	71
4.............	H	$(CH_3)_2CH$	Cl	66
5.............	H	$C_{10}H_{21}$	Cl	91 (*)
6.............	H	$C_{10}H_{21}$	Br	90 (*)
7.............	CH_3	CH_3	Cl	63
8.............	CH_3	CH_3	Br	65

(*) Rendement en produit brut (CPV et RMN).

B. CONDENSATION DES DICHLORO-1.3 PROPÈNE ET BUTÈNE-2 :

$$(A)\ \xrightarrow[2)\ H_2O,\ H^{\oplus}]{1)\ ClCH_2CH=CClR_3}\ R_3CCl{=}CHCH_2{-}C(R_1)(R_2){-}CHO$$

Le tableau II rassemble quelques essais.

TABLEAU II

Aldéhydes $R_3CCl = CHCH_2C(R_1)(R_2)CHO$

R_1	R_2	R_3	Rendement (%) (produit pur isolé)
H............	H	H	30
C_2H_5..........	H	H	60
$(CH_3)_2CH$......	H	H	64
CH_3...........	CH_3	H	65
H............	H	CH_3	45
C_2H_5..........	H	CH_3	66
$(CH_3)_2CH$......	H	CH_3	60
CH_3...........	CH_3	CH_3	61

C. CONDENSATION DU DICHLORO-1.4 BUTÈNE-2 :

$$(A)\ \xrightarrow[2)\ H_2O,\ H^{\oplus}]{1)\ ClCH_2CH=CClR_3}\ R_3CCl{=}CHCH_2{-}C(R_1)(R_2){-}CHO$$

Si $R_1 = R_2 = CH_3$, le rendement est de 62 %, avec $R_1 = H$ et $R_2 = C_2H_5$, il atteint 58 %.

Oxo-3 cyclopentènes. — L'hydrolyse acide des aldéhydes possédant un halogène vinylique pouvait conduire aux cétoaldéhydes-1.4, composés présentant un grand intérêt en synthèse ([5]). Leur cyclisation aisée conduit, en effet, aux furannes ou aux oxo-3 cyclopentènes.

Différents essais d'hydrolyse à — 10° par l'acide sulfurique ne nous ont pas permis d'isoler les cétoaldéhydes-1.4; on observe une cyclisation spontanée en oxo-3 cyclopentène (B).

$$CH_2{=}CXCH_2{-}C(R_1)(R_2){-}CHO \xrightarrow[2)\ H_2O]{1)\ H_2SO_4} \left[CH_3COCH_2{-}C(R_1)(R_2){-}CHO\right] \longrightarrow \text{(B)}$$

Les rendements sont moyens (tableau III). Des résines se forment au cours de l'hydrolyse, elles proviennent sans doute de la polymérisation de dérivés furanniques engendrés à partir du cétoaldéhyde intermédiaire.

TABLEAU III

Hydrolyse de $CH_2{=}CXCH_2C(R_1)(R_2)CHO$ en B

R_1	R_2	X	Rendement (%) (produit pur)
H........	n-C_4H_9	Cl	50
H........	$(CH_3)_2CH$	Cl	45
CH_3......	CH_3	Br	46

Il est à remarquer que ce procédé de cyclisation en milieu acide conduit directement aux cyclopenténones de structure B.

Les cyclopenténones de structure C sont généralement préparées en milieu basique ([6]). On peut ainsi réaliser l'isomérisation de B en C par les bases.

$$n\,C_4H_9\text{-cyclopenténone (B)} \longrightarrow n\,C_4H_9\text{-cyclopenténone (C)}$$

Une telle transformation a été effectuée avec un rendement presque quantitatif dans le cas $R_1 = H$ et $R_2 = n.C_4H_9$.

(*) Séance du 24 juin 1974.

([1]) T. Cuvigny, M. Larchevêque et H. Normant, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 511.

([2]) T. Cuvigny, M. Larchevêque et N. Normant, *Tetrahedron Letters*, 1974, p. 1237.

([3]) T. Cuvigny, J. F. Le Borgne, M. Larchevêque et H. Normant, *J. Organometal. Chem.*, 70, 1974, p. C 5-C 7.

([4]) A. I. Meyers et N. Nazarenko, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94, 1972, p. 3243.

([5]) K. Oshima, H. Yamamoto et H. Nozaki, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95, 1973, p. 4446.

([6]) R. A. Ellison, *Synthesis*, 1973, p. 397.

Laboratoire de Synthèse organique,
Équipe de Recherche associée au C. N. R. S.,
Université de Paris VI,
4, *place Jussieu,*
Tour 44-45,
75230 *Paris-Cedex* 05.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation de diols phosphonates à partir de phosphonates γ-halogénés et de phosphonates γ-halogéno β-éthyléniques. Application à l'ignifugation des polyuréthannes.* Note (*) de MM. **Georges Sturtz** et **Jean Claude Clément**, présentée par M. Georges Champetier.

L'action de dialcanolamines sur des phosphonates γ-halogénés et γ-halogéno β-éthyléniques conduit à des diols-phosphonates. Ces composés peuvent être polycondensés avec divers diisocyanates. Les polyuréthannes obtenus possèdent des propriétés ignifuges.

On sait que de nombreuses molécules phosphorées empêchent ou retardent la combustion de matériaux macromoléculaires ([1]). Nous nous sommes intéressés plus particulièrement à la synthèse de diols-phosphonates, dont la polycondensation avec divers diisocyanates pouvait conduire à des polyuréthannes phosphorés doués de propriétés ignifuges. Un exemple ([2]) a été développé à partir du diol-phosphonate **1**.

$$(EtO)_2\underset{\underset{O}{\|}}{P}-CH_2-N\begin{cases}CH_2-CH_2OH\\ CH_2-CH_2OH\end{cases}$$

1

Nous décrivons ici la synthèse de phosphonates du type **2** :

$$\begin{matrix}RO\\ RO\end{matrix}\!\!>\underset{\underset{O}{\|}}{P}-(CH_2)_n-N\!<\!\begin{matrix}R'\\ R'\end{matrix}$$

2

R = Alcoyle,
R' = $-CH_2-CH_2OH$ ou $CH_2-CHOHCH_3$,
n = 2 ou 3.

Ces composés ont été synthétisés à partir des phosphonates halogénés saturés **3** pour $n = 2$ et 3 (réaction I). Dans le cas de $n = 3$, nous avons mis au point une méthode plus intéressante, à partir de phosphonates γ-halogéno β-éthyléniques **4** (réaction II).

Les phosphonates **3** sont préparés par action d'un phosphite de trialcoyle sur un dihalogénoalcane [([3]), ([4])]. Les rendements sont moyens, même en présence d'un excès de dérivé halogéné, l'halogène étant peu activé, dans ce genre de composés. L'action de la diéthanolamine ou de la diisopropanolamine, en présence de triéthylamine, sur les phosphonates **3** conduit aux phosphonates **2** avec de très bons rendements.

Les phosphonates γ-halogéno β-éthyléniques sont également réactifs [5]. La mobilité des protons en α du phosphoryle rend possible une prototropie faisant perdre à l'halogène

$$\underset{\mathbf{3}}{(RO)_2\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{P}}-(CH_2)_n-X} + HNR'_2 \rightarrow \underset{\mathbf{2}}{(RO)_2\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{P}}-(CH_2)_n-NR'_2} \quad (I)$$

$$\underset{\mathbf{4}}{(RO)_2\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{P}}-CH_2-CH=CH-X} + HNR'_2 \longrightarrow \underset{\mathbf{5}}{(RO)_2\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{P}}-CH=CH-CH_2-NR'_2}$$

$$\xrightarrow[\text{catal}]{H_2} \underset{\mathbf{2}\ (n=3)}{(RO)\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{P}}-(CH_2)_3-NR'_2} \quad (II)$$

R = Et, iso Pr; $R' = CH_2CH_2OH$ ou $CH_2CHOHCH_3$; X = Cl ou Br.

son caractère vinylique au profit d'un caractère pseudo-allylique, qui le rend aisément substituable par des agents nucléophiles divers, conduisant aux composés **6** ou **7** suivant la nature de l'agent (réaction III) :

$$(EtO)_2\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{P}}-CH_2-CH=CH-X \begin{cases} \xrightarrow{B^-} \underset{\mathbf{6}}{(EtO)_2\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{P}}-CH=CH-CH_2-B} \\ \xrightarrow{B'^-} \underset{\mathbf{7}}{(EtO)_2\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{P}}-CH_2-CH=CH-B'} \end{cases} \quad (III)$$

Les amines secondaires donnent plutôt **6**, alors que les alcoolates ou les thiolates conduisent plutôt aux composés **7**. De la même manière que sur les phosphonates **3**, l'action de la diéthanolamine ou de la diisopropanolamine, en solution alcoolique et en présence de triéthylamine, permet d'accéder aux dérivés **5**. En fait, on obtient un mélange des formes **6** (70 %) et **7** (30 %) : une hydrolyse acide permet en effet d'isoler 30 % du dérivé carbonylé **8** :

$$\underset{\mathbf{8}}{(EtO)_2\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{P}}-CH_2-CH_2-CHO}$$

Ces dérivés **5** sont ensuite réduits catalytiquement en diol-phosphonates **2**. Cette réduction est effectuée sur Pd/C à pression atmosphérique, à température ambiante. Le tableau I donne quelques exemples de phosphonates **2** synthétisés à partir des phosphonates **3** ou **4**.

TABLEAU I

Phosphonate de départ	n°	Amine	Produit obtenu	n°	Rdt (%)	n_D^{22}
$(EtO)_2P(O)-(CH_2)_3-Br$	3 *a*	$HN(CH_2CH_2OH)_2$	$(EtO)_2P(O)-(CH_2)_3-N(CH_2CH_2OH)_2$	2 *a*	82	1,4642
$(EtO)_2P(O)-(CH_2)_3-Br$	3 *a*	$HN(CH_2CHOHCH_3)_2$	$(EtO)_2P(O)-(CH_2)_3-N(CH_2CHOHCH_3)_2$	2 *b*	88	1,4583
$(isoPrO)_2P(O)(CH_2)_3Br$	3 *b*	$HN(CH_2CH_2OH)_2$	$(isoPrO)_2P(O)-(CH_2)_3-N(CH_2CH_2OH)_2$	2 *c*	91	1,4608
$(isoPrO)_2P(O)(CH_2)_3Br$	3 *b*	$HN(CH_2CHOHCH_3)_2$	$(isoPrO)_2P(O)-(CH_2)_3-N(CH_2CHOHCH_3)_2$	2 *d*	88	1,4542
$(EtO)_2P(O)(CH_2)_3Cl$	3 *c*	$HN(CH_2CH_2OH)_2$	$(EtO)_2P(O)-(CH_2)_3N(CH_2CH_2OH)_2$	2 *a*	56	–
$(EtO)_2P(O)(CH_2)_3Cl$	3 *c*	$HN(CH_2CHOHCH_3)_2$	$(EtO)_2P(O)-(CH_2)_2N(CH_2CHOHCH_3)_2$	2 *b*	63	–
$(EtO)_2P(O)-(CH_2)_2Br$	3 *d*	$HN(CH_2CH_2OH)_2$	$(EtO)_2P(O)-(CH_2)_2N(CH_2CH_2OH)_2$	2 *e*	93	1,4669
$(EtO)_2P(O)-(CH_2)_2-Br$	3 *d*	$HN(CH_2CHOHCH_3)_2$	$(EtO)_2P(O)-(CH_2)_2N(CH_2CHOHCH_3)_2$	2 *f*	92	1,4572
$(EtO)_2P(O)-CH_2-CH=CHCl$	4 *a*	$HN(CH_2CH_2OH)_2$	$(EtO)_2P(O)-(CH_2)_3N(CH_2CH_2OH)_2$	2 *a*	72	–
$(isoPrO)_2P(O)-CH_2-CH=CHCl$	4 *b*	$HN(CH_2CH_2OH)_2$	$(isoPrO)_2P(O)-(CH_2)_3N(CH_2CH_2OH)_2$	2 *c*	69	–

Ces diols peuvent être polycondensés avec des diisocyanates dans les conditions habituelles de préparation des mousses de polyuréthannes. Nous avons employé les diisocyanates commerciaux suivants : toluène diisocyanate (TDI), diphénylméthane diisocyanate-4.4′ (MDI) et hexaméthylène diisocyanate (HDI). Les polyuréthannes obtenus sont insolubles dans l'eau, l'acétone, légèrement solubles dans le THF, relativement solubles dans le chloroforme, ou le diméthylformamide. Les masses moléculaires moyennes en poids sont relativement faibles ($\overline{M}_p \sim 5\,000$ soit des degrés de polymérisation $\overline{DP}_p \sim 10$).

Utilisés en additifs dans des mousses rigides de polyuréthannes, ces composés se sont révélés être de très bons agents ignifugeants ([6]). Pour un taux de phosphore de 1 %, l'indice d'oxygène limite est de 20,1 pour le composé **2** *a*. De plus, on a pu faire des mesures comparatives de l'émission des gaz provenant de la combustion d'une même mousse de polyuréthanne ignifugée avec le composé **2** *a* et son analogue possédant un seul atome de carbone entre le phosphore et l'azote. Cette émission de gaz est, on le sait, l'un des problèmes les plus importants à résoudre pour ces composés. Les résultats sont reportés dans le tableau II et démontrent l'intérêt du composé **2** *a*.

TABLEAU II

Gaz émis (10^{-6})	HCN	CO	NO + NO_2
$(EtO)_2P(=O)-CH_2-N(CH_2CH_2OH)_2$	20	900	130
$(EtO)_2P(=O)-(CH_2)_3-N(CH_2CH_2OH)_2$	12	321	10

La synthèse et la polycondensation de nouveaux composés de ce type sont à l'étude.

(*) Séance du 17 juin 1974.

([1]) J. W. Lyons, *The Chemistry and uses of fire retardants*, J. Wiley, New York, 1970.
([2]) R. M. Beck et E. N. Walsh, Stauffer Chemical Co, brevet U. S., 1963, 3.076.010.
([3]) Parfentjew et Schafiew, *Trudy Usbeksk Univ. Sbornik Rabot Chim.*, 15, 1939, p. 87 (*C. A.*, 1941, 3963).
([4]) T. R. Fukuto et R. L. Metcalf, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 372-377.
([5]) G. Lavielle, G. Sturtz et H. Normant, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 4186.
([6]) Société Nationale des Poudres et Explosifs, Brevet français, 1974, 7-416-477.

Laboratoire de Chimie hétéro-organique,
Université de Bretagne Occidentale,
avenue Le Gorgeu,
29283 *Brest-Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Imino éthers et amidines en série hétérocyclique.*
Note (*) de MM. **Bernard Decroix** et **Pierre Dubus**, présentée par M. Georges Champetier.

Synthèse des imino éthers et amidines en série thiophénique, sélénophénique, furannique.

Dans le cadre des recherches entreprises au sein de notre équipe sur la réactivité en série hétérocyclique de la fonction nitrile [1], nous avons été amenés à effectuer la synthèse d'imino éthers et d'amidines, intermédiaires de nombreuses réactions de cyclisation. Jusqu'à ce jour les seuls travaux rencontrés dans la littérature et dans les séries précédemment citées ont été effectués en α du furanne [[2], [3]] et du thiophène [[4], [5]].

Notre étude se divise en deux parties, d'une part réaction des mono cyano thiophène et sélénophène en solution alcoolique en présence de borohydrure de sodium et d'autre part synthèse par la voie classique (action de HCl gazeux en solution alcoolique) des mono et di imino éthers furanniques, thiophéniques et sélénophéniques.

1. Action du borohydrure de sodium sur un nitrile. — La réaction du borohydrure de sodium sur le cyano-2 thiophène est un équilibre

Les proportions à l'équilibre du mélange obtenu sont 70% d'imino éther et 30% de nitrile que l'on parte de l'un ou l'autre des composés envisagés; le cyano-2 sélénophène, les cyano-3 thiophène et sélénophène ne réagissent pas avec le borohydrure même après un long temps de contact. Par contre pour ces positions de sustitution la réaction (A) s'effectue très rapidement et est totale.

2. Méthode de Pinner :

L'action de l'acide chlorhydrique gazeux sur un mono nitrile en solution alcoolique (CH_3OH ou EtOH) conduit aux imino éthers attendus après passage en milieu basique. Nous avons préparés les chlorhydrates d'amidines par les voies (C) et (D) ainsi que les

benzènes sulfonates d'amidines. Les isomères en position 2 ou 3 des séries furannique, thiophénique ou sélénophénique ont été ainsi isolés, certains de ces composés avaient été déjà décrits dans la littérature [(2), (4), (5), (6)].

Pour généralisation nous avons préparé les diimino éthers éthyliques de la série thiophénique à partir des dicyano thiophène, si dans le cas de dérivés disubstitués-2.5 et 2.4 la réaction est rapide, par contre il faut soumettre le dicyano-3.4 thiophène à l'action prolongée d'une solution d'éthanol saturée de gaz chlorhydrique pour obtenir les dichlorhydrates d'imino éthers attendus.

Dans le cas du dicyano-2.3 thiophène nous n'avons pas réussi à isoler le dichlorhydrate d'imino éther. Les dichlorhydrates d'amidines sont obtenus de deux façons : à partir des dichlorhydrates d'imino éthers par action de NH_3 ou de NH_4Cl sur les dimidates.

En faisant varier la nature de l'alcool, ainsi que sa concentration, une seule des fonctions nitriles peut être transformée en imidate : ainsi en présence d'un équivalent d'alcool éthylique la formation d'imino éther éthylique se fait préférentiellement en position-2 dans le cas des dicyano-2.4 et -2.3 thiophène.

Les différents cyano imino éthers mis en présence de benzène sulfonate d'ammonium conduisent aux sels d'amidines attendus.

Les spectres de résonance magnétique nucléaire ainsi que les analyses centésimales sont en accord avec les formules proposées. Ces résultats feront l'objet de publications ultérieures.

(*) Séance du 17 juin 1974.

(1) P. Dubus, B. Decroix, J. Morel et C. Paulmier, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 61.
(2) A. Pinner, *Chem. Ber.*, 25, 1892, p. 1414.
(3) H. Watanabe, Y. Kikugawa et S. I. Yamada, *Chem. Pharm. Bull.* (*Tokyo*), 21, (3), 1973, p. 465.
(4) K. Freudenberg, H. Eichel et F. Leutert, *Chem. Ber.*, 65, 1932, p. 1183.
(5) R. Delaby, P. Reynaud et M. Berçot, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 125.
(6) J. Weinstock, U. S. 2 963 478, 6 décembre 1960.

Laboratoire de Chimie organique des Hétérocycles,
Institut Scientifique de Haute-Normandie,
76130 *Mont-Saint-Aignan.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la synthèse d'acides acyltétroniques.* Note (*)
de Mme **Suzanne Gelin** et M. **Patrick Pollet**, présentée par M. Georges Champetier.

La synthèse d'acides acyltétroniques dont les acides (R, S) carlosique et (R, S) viridicatique, a été réalisée en deux étapes par action de bases sur des carbéthoxy-4 (2 H) furannones-3 obtenues en acylant des esters d'acides β-cétoniques par le monochlorure monoester de l'acide fumarique.

Nous avons montré au cours de travaux précédents, d'une part que l'acylation de l'acétylacétate d'éthyle par le monochlorure monoester de l'acide fumarique, conduisait à une carbéthoxy-4 (2 H) furannone-3 **1** ([1]) et d'autre part que les carbéthoxy-4 furannones-3 ([2]) étaient transformées par action de la soude en acides acyltétroniques **2**, ce qui a été confirmé récemment ([3]).

AAE $\xrightarrow{ClCO-CH=CH-CO_2C_2H_5}$ (furannone : C_2H_5OCO, O, CH_3, $CH_2-CO_2C_2H_5$) **1**

(furannone : C_2H_5OCO, O, R^1, R^2) $\xrightarrow[2°/H^{\oplus}]{1°/OH^{\ominus}}$ (R^1-CO, OH, O, R^2) **2**

Ces deux réactions ont été mises à profit pour accéder à des acides acyltétroniques avec $R^2 = CH_2-COOH$ dont certains existent à l'état naturel [([4]), ([6]), ([7])]. Le substituant R^1 est introduit en choisissant l'ester β-cétonique approprié $R^1-CO-CH_2-CO_2Et$. Nous avons ainsi synthétisé les acides tétroniques **2** avec R^1 = Me (**2** *a*); *n*-Pr [**2** *b*, acide (R, S) carlosique]; *i*-Pr (**2** *c*); *n*-pentyle [**2** *d*, acide (R, S) viridicatique].

Des essais d'acylation du benzyloxy-4 oxo-2 hexanoate d'éthyle préparé selon ([9]) par le monochlorure monoester de l'acide fumarique en vue de synthétiser l'acide carlique $R^1 = (CH_2)_2CH_2OH$ $R^2 = CH_2COOH$ ont échoué; le traitement alcalin fournit de l'acide fumarique.

Mode opératoire. — A l'énolate magnésien de l'ester β-cétonique (0,2 M) préparé par échange avec du bromure d'éthylmagnésium en milieu THF (100 cm^3) on ajoute goutte à goutte sous agitation à 0° une solution de 0,25 M (40 g) de monochlorure monoester fumarique dans 100 cm^3 de THF anhydre. Après 12 h de repos à température ambiante, on hydrolyse avec H_2SO_4 à 10 %, extrait à l'éther, distille les fractions volatiles, le résidu est soumis durant 24 h à l'action de 600 ml de KOH N à température ambiante. Après extraction à l'éther, la couche aqueuse est acidifiée et extraite 24 h en continu avec de l'acétate d'éthyle. Les acides tétroniques cristallisent après distillation du solvant et trituration du résidu à l'éther froid. On recristallise dans l'acétate d'éthyle et on purifie par sublimation.

Acide acétyl-3 carbéthoxy-5 tétronique **2** *a* : Rdt 35 %; F 176-177°; litt. (5 [b]).

Acide butyryl-3 carbéthoxyméthyl-5 tétronique [*acide* (R, S) *carlosique*] **2** *b* : Rdt 27 %; F 178-179°; litt. ([6]). L'acide (R, S) carlosique et l'acide (S) carlosique ont été récemment synthétisés par une autre voie [([5c]), ([8])].

Acide carboxyméthyl-5 isobutyryl-3 tétronique **2** *c* : Rdt 35 %; F 150-151°.

Analyse : $C_{10}H_{12}O_6$, calculé %, C 52,63; H 5,30; trouvé %, C 52,54; H 5,44.

Ultraviolet : λ_{max}^{EtOH} 230 nm (ε 11 000); 268 nm (ε 12 900).

Infrarouge ($CHCl_3$, cm^{-1}) : 2 925, 1 740, 1 710, 1 610.

Acide carboxyméthyl-5 hexanoyl-3 tétronique [*acide* (R, S) *viridicatique*] **2** *d* : Rdt 34 %; F 173-174°; litt. ([7]) isolé à partir du Penicillium viridicatum (structure S) ([5a]) non encore synthétisé.

Ultraviolet : λ_{max}^{EtOH} 231 nm (ε 10 100); 268 nm (ε 14 100).

Infrarouge ($CHCl_3$, cm^{-1}) : 2 925, 1 775, 1 740, 1 705, 1 605.

RMN (acétone D_6, $\delta . 10^6$/TMS) : 1 (3 H, t, J=7); 1,2-2 (6 H, m); 2,8-3,1 (4 H, m); 5,1 (1 H, m); 9,55 (2 H, s).

(*) Séance du 24 juin 1974.

(1) R. Gelin, A. Galliaud, B. Chantegrel et S. Gelin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1974, p. 1043.
(2) S. Gelin et A. Galliaud, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 897.
(3) D. de Rijke et H. Boelens, *Rec. Trav. chim. Pays Bas*, 92, 1973, p. 776.
(4) L. J. Haynes et J. R. Plimmer, *Quart. Rev.*, 14, 1960, p. 292.
(5) F. E. Kappler, *Thèse*, Temple University, février 1972, (*a*) p. 31, (*b*) p. 61, (*c*) p. 64.
(6) P. W. Clutterbluck et coll., *Biochem. J.*, 28, 1934, p. 94 et 29, 1935, p. 871.
(7) J. H. Birkinshaw et R. S. Samant, *Biochem. J.*, 74, 1960, p. 369.
(8) J. L. Bloomer et F. E. Kappler, *J. Org. Chem.*, 39, 1974, p. 113.
(9) R. Sudo, A. Kaneda et N. Itoh, *J. Org. Chem.*, 32, 1967, p. 1844.

Institut National des Sciences appliquées,
Service de Chimie organique,
20, *avenue Albert-Einstein,*
69621 *Villeurbanne.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Photooxygénation du* (5 α) *-androstadiène*-14.16. Note (*) de MM. **Jean-Claude Beloeil** et **Marcel Fetizon**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

La photooxygénation du (5 α) androstadiène-14.16 permet d'obtenir l'hydroxy-14 β (5 α) androstène-15 one-17 avec un rendement de 30 %.

Les cardénolides se caractérisent en particulier par une jonction *cis* des cycles C et D et, éventuellement, par la présence d'un hydroxyle en position 14 β. Un projet de synthèse de ces substances nous a conduits à étudier la photooxygénation de diènes stéroides du type $\Delta^{14.16}$. Le plus simple de ceux-ci, le (5 α) androstadiène-14.16 **2** n'avait jamais été préparé. Sa photooxygénation fournit effectivement l'hydroxy-14 β (5 α) androstène-15 one-17 **6** où la configuration des cycles C et D est la même que dans les cardénolides.

PRÉPARATION DU DIÈNE. — L'irradiation d'une solution du (5 α) androstène-16 **1** (11 mmoles) ([1]) dans CCl_4 en présence de N-bromosuccinimide (10 mmoles) conduit à une huile qui n'a pu être purifiée ou caractérisée. Chauffée à reflux dans le toluène avec un léger excès de 1.5 diazabicyclo (5.4.0) undécène-5 (D. B. U.) ([2]) elle fournit, après chromatographie sur plaque de silice contenant 3 % de nitrate d'argent, un produit cristallisé, F 35-36° (CH_3OH), $(\alpha)_D^{21}$ + 244° (c=0, 4; $CHCl_3$) qui est le (5 α) androstadiène-14.16 **2**, $C_{19}H_{28}$.

Dans ces conditions, le rendement est de 46 % (en tenant compte du produit **1** récupéré), alors que l'élimination de HBr par la pyridine ou la collidine ne donne jamais plus de 25 % d'un diène d'ailleurs difficile à purifier ([3]).

La structure du composé **2** a été vérifiée par voie spectroscopique : il présente une bande d'absorption en ultraviolet [λ_m (hexane) : 225 nm; ε = 4 200] comparable à celle du cyclopentadiène, et en infrarouge une bande à 1 602 cm^{-1}, caractéristique d'un diène. D'autre part, le composé **2** comporte un système de trois protons oléfiniques. La RMN montre que l'un de ceux-ci et est couplé avec un autre proton. Le système de ces quatre protons est du type A^2BX, et a pu être complètement analysé par découplage de spin. Les résultats obtenus sont compatibles avec la structure proposée.

Enfin, la substance **2** réagit avec le p-phénylazomaléinanil ([4]) ou l'anhydride maléique dans le benzène en donnant respectivement les produits d'addition **3** $C_{35}H_{39}O_2N_3$, F 278-281°C (hexane, benzène 1/1); $(\alpha)_D^{24}$ + 116° (C = 0,85; $CHCl_3$) et 4 $C_{23}H_{30}O_3$; F200-2 03° (hexane); $(\alpha)_D^{21}$ + 134° (c = 0,9); $CHCl_3$). Les spectres infrarouge, de masse et de RMN sont en accord avec les structures proposées. Un seul isomère est obtenu dans chaque cas.

L'examen d'un modèle de Dreiding montre que la face β du cycle D est la moins encombrée. Dans un cas semblable, l'étude de la structure d'un produit d'addition de ce genre à l'aide des rayons X a établi sans ambiguité que le réactif approche en effet par la face β ([5]).

PHOTOOXYGÉNATION DU DIÈNE. — La photooxygénation du cyclopentadiène en présence d'une base conduit entre autres produits ([6]) à l'hydroxy-4 cyclopentène-2 one-**5**. Il n'a pas été possible d'additionner une molécule d'oxygène au diène **2** en milieu basique. Cependant,

en irradiant d'abord (lampe photoflood) une solution du diène dans l'éthanol en présence de rose Bengale, et en y faisant barbotter de l'oxygène, *puis* en ajoutant une solution de soude, on obtient une hydroxy cétone, purifiable par chromatographie sur couche mince de silice, qui est l'hydroxy-14 β androstène-15 one-17 **6**, $C_{19}H_{28}O_2$; F 192-194° (MeOH), $(\alpha)_D^{24}$ + 131° (c = 0,6; $CHCl_3$), comme le montrent ses spectres ultraviolets : λ_m 213 nm; ε 7 000; infrarouge : $\nu_{C=O}$ 1 705 cm^{-1} et $\nu_{C=C}$ 1 590 cm^{-1}; RMN : deux protons oléfiniques formant un système AB (J=6 Hz).

1 2

N—C_6H_4—N=N—C_6H_5

3 4

HO

5

OH OH

6 7

La cétone **6** est identique (point de fusion de mélange, spectres) au composé provenant de la réduction du produit d'oxydation par l'air de la (5 α) (14 α) androstène-15 one-17 ([7]).

L'effet Cotton fortement positif $(\theta)_{337}$ = + 8 700 montre que le groupe OH a bien la configuration 14 β ([7]).

L'hydrogénation catalytique de **6** donne l'hydroxy cétone **7** $C_{19}H_{30}O_2$, F 185-187°; $(\alpha)_D^{25}$ + 32 (C = 0,45; $CHCl_3$); $\nu_{C=O}$ 1 275 cm^{-1}; $(\theta)_{288}$ + 2 600. Le calcul du déplacement chimique des méthyles par la méthode de Zurcher sur la base de la configuration 14 β OH, fournit des valeurs en excellent accord avec la structure proposée.

(*) Séance du 17 juin 1974.

(1) L'oléfine 1 a été préparée selon la méthode de R. H. Shapiro et M. J. Heath, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 5735.

(2) L. Fieser et M. Fieser, « *Reagents for Organic Synthesis* », Wiley-Interscience, New York, Vol. 2,

(3) La réaction est terminée au bout d'une heure dans le D. B. U. Il faut chauffer pendant au moins 24 heures avec la collidine ou la pyridine.

1969, p. 101.

(4) P. Nayler et M. C. Whiting, *J. Chem. Soc.*, (C), 1955, p. 2970.

(5) A. J. Solo, B. Singh, E. Shefter et A. Cooper, *Steroids*, 11, 1968, p. 637.

(6) K. H. Schulte-Elte, B. Willham et G. Ohloff, *Angew. Chem. Intern. Ed.*, 8, n° 12, 1969, p. 985.

(7) A. C. Campbell, J. Mc Lean et W. Lawrie, *Tetrahedron Letters*, 1969, p. 483 et ref. citées.

Laboratoire de Synthèse organique,
École Polytechnique,
17, *rue Descartes,*
75230 *Paris-Cedex* 05.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Études stéréochimiques* [1]. *Action des peracides sur des produits d'addition de Diels-Alder en série diterpénique.* Note (*) de MM. **Claude Maciejewski** et **Bernard Gastambide**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Les peracides réagissent sur la double liaison de certains produits d'addition de Diels-Alder en série diterpénique pour donner des époxydes ou (et) des cétones. On peut envisager, quant au mécanisme soit deux approches stériques différentes de la molécule diterpénique par le réactif, soit une évolution selon deux voies distinctes de l'état de transition résultant de l'attaque par le peracide.

La double liaison des composés **1** obtenus par réaction de Diels-Alder entre le lévopimarate de méthyle et divers diénophiles est très peu réactive car gênée stériquement. Celle-ci est très difficile à hydrogéner catalytiquement; d'autre part l'action de l'ozone conduit à une attaque α de l'isopropyle [[2], [3]].

Il a été décidé de poursuivre [[4], [5]] l'étude de l'oxydation de cette double liaison par l'acide *p*-nitroperbenzoïque, réactif préconisé par Vilkas [6]. Un certain nombre de produits d'addition **1** ont été synthétisés, produits d'addition qui diffèrent par la position *endo* ou *exo*, sur les carbones 1′ et 2′, des substituants R_1 et R_2 et par la nature de ces derniers [[7], [8]].

Sauf mentionné dans les tableaux, le même mode opératoire est utilisé pour toutes ces réactions d'oxydation : elles sont effectuées en milieu benzénique hétérogène, à la température de 35°, durant 6 jours. Selon les produits auxquels ils conduisent, les composés **1** sont classés en trois groupes.

Tous les époxydes isolés possèdent la stéréochimie **2**, provenant d'une attaque **3** [9], *syn* par rapport aux substituants R_1 et R_2. Ces époxydes sont caractérisés en RMN (60 MHz; δ/TMS) par un singulet à $3{,}14.10^{-6}$ pour le H-14 et par un pic à $0{,}84.10^{-6}$ pour le méthyle en C-10. D'autre part, l'époxyde obtenu à partir du composé **7**, traité par du méthanol et de l'acide sulfurique, se transforme en une hydroxy γ-lactone de structure **4** dont la fonction alcool est en *cis* par rapport au groupement lactonique [4], ce qui confirme la stéréochimie proposée. La raison de cette stéréospécificité est certainement la suivante : l'état de transition **3**, très encombrant peut difficilement prendre naissance entre le pont oléfinique et le méthyle angulaire en C-10. Rappelons qu'en série bicyclo [2.2.2]-octénique les pourcentages d'attaque *syn* et *anti* dépendent beaucoup des substituants situés sur les ponts saturés [[9], [10]].

Les époxydes **2** se forment lorsqu'au moins un substituant R_1 ou R_2 est en position *exo*, ou encore quand ces deux substituants sont *endo*, mais peu encombrants et facilitent l'état de transition **3** en donnant une liaison hydrogène avec le peracide.

D'autre part, on observe que les cétones **5** prennent naissance quand les substituants R_1 et R_2 en position *endo* et encombrants, défavorisent l'apparition d'un état de transition du type **3**. Pour expliquer la formation des cétones **5**, plusieurs hypothèses peuvent être émises.

La première consiste à supposer que l'époxyde **2** formé est peu stable du fait d'interactions avec les substituants R_1 et R_2 et s'isomérise en cétone; l'acide *p*-nitrobenzoïque apparaissant au cours de la réaction et légèrement soluble dans le benzène catalyserait cette isomérisation. Cependant cette hypothèse est inexacte : en effet en oxydant le

anti 14 13 syn 2′ 1′ 10 endo exo CO_2CH_3 R_1 en 1′ R_2 en 2′

1

H O R_2 R_1

2

O—C—R H O—H---O R_2 R_1 b H ⊕ OH R_2 R_1 H O OH O R_1

3 4

a

$R-CO_2^{\ominus}$ H ⊕O—H R_2 R_1 HO R_2 R_1 O R_2 R_1

5

composé **20**, on aboutit à un époxyde et une cétone; or cet époxyde, mis en présence de peracide et d'acide correspondant ne se transpose pas en cétone. Il en est de même de l'époxyde issu du composé **19**. L'époxyde de stéréochimie *syn, une fois formé*, est donc stable dans le milieu réactionnel.

Une deuxième hypothèse consiste à admettre la formation cinétique d'un époxyde *anti* qui, peu stable thermodynamiquement en raison d'une interaction avec le méthyle angulaire, se transformerait en cétone. Cependant, certaines observations sont en défaveur de cette hypothèse. Les époxydes **2** traités par de l'acide perchlorique ou sulfurique dilués s'isomérisent quantitativement en cétones, l'absence de diol montrant la difficulté d'une attaque nucléophile *anti*. D'autre part le composé **21** engendre simultanément une cétone et une hydroxy γ-lactone **4**. Cette dernière ayant une fonction alcool *cis* par rapport au groupement

Composés **1** *conduisant à un époxyde* **2**

	R_1		R_2		Rdt (%)
6........	$-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-$		*exo*		90
7........	$-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-$		*endo*		92
8........	$-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-NH-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-$		*endo*		92
9........	$-CH_2-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-C-1'$ ou $2'$		*endo*		90
10........	CO_2CH_3	*exo*	CO_2CH_3	*exo*	50
11........	$C\equiv N$	*endo*	H		95
12........	H		H		70
13........	COOH	*endo*	COOH	*exo*	90
14 (*).....	CH_2OH	*endo*	CH_2OH	*exo*	40

(*) Tétrahydrofuranne utilisé comme solvant

Composés **1** *conduisant à une cétone* **5**

	R_1		R_2		Rdt (%)
15........	CH_3	*endo*	CH_3	*endo*	50
16........	$-CH_2OCH_2-$ *endo*				80
17........	CH_2OCH_3	*endo*	CH_2OCH_3	*endo*	60
18........	CH_2OCH_3	*endo*	CH_2OCH_3	*exo*	60

Composés **1** *conduisant à des mélanges de cétone, d'époxyde et de lactone*

	R_1		R_2		Cétone (Rdt %)	Époxyde (Rdt %)	Lactone (Rdt %)
19.........	CO_2CH_3	*endo*	H		42	36	12
20.........	CO_2CH_3	*endo*	CO_2CH_3	*exo*	48	36	
21.........	CO_2CH_3	*endo*	CO_3CH_3	*endo*	30		40

lactonique, ne peut provenir d'une ouverture acido-catalysée d'un époxyde *anti* car une telle ouverture devrait conduire à une hydroxy-lactone *trans* non isolée du mélange réactionnel malgré plusieurs essais. Cette deuxième hypothèse, bien qu'elle ne puisse être écartée définitivement, semble donc peu probable.

Une troisième hypothèse est actuellement à l'étude : il apparaîtrait lors de l'attaque par le peracide un complexe activé, sensible aux facteurs stériques et à la nature électronique des substituants R_1 et R_2, qui évoluerait, selon deux voies distinctes, vers la formation soit d'époxyde, soit de cétone. La voie menant à la cétone pourrait elle-même être explicitée de deux manières différentes ([12]). Un premier mécanisme *a* serait caractérisé par un arrachement de H-14 par l'anion *p*-nitrobenzoate avec formation d'un énol intermédiaire. Cependant l'arrachement d'un tel proton semble contredit par les faits suivants : l'action

des acides *p*-nitroperbenzoïque et *m*-chloroperbenzoïque sur les composés **19** et **20** conduit à des rendements en époxyde et en cétone pratiquement indépendants de la nature du peracide et du solvant utilisés; de même l'introduction de perchlorate de sodium dans le milieu réactionnel est sans effet. La nucléophilicité des anions ne semble donc pas intervenir dans la formation des cétones. Un deuxième mécanisme *b* reposerait sur la formation d'un carbocation en C-13 évoluant par migration d'hydrure vers la cétone ou conduisant à une hydroxy γ-lactone *cis* avec participation du substituant R_2.

En conclusion, l'attaque par les peracides de la double liaison des composés **1** est sensible aux caractéristiques stériques et électroniques des substituants R_1 et R_2 et conduit à la formation d'un époxyde ou (et) d'une cétone. Ces produits proviendraient de deux voies entièrement et stéréochimiquement distinctes ou d'un complexe activité qui évoluerait de deux manières différentes.

(*) Séance du 24 juin 1974.

(1) D. Voisin et B. Gastambide, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 2643.
(2) L. H. Zalkow et N. N. Girotra, *J. Org. Chem.*, 28, 1963, p. 2033.
(3) L. Ruzicka et S. Kaufman, *Helv. Chim. Acta*, 23, 1940, p. 1346.
(4) N. Langlois et B. Gastambide, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 2966.
(5) B. Gastambide et N. Langlois, *Helv. Chim. Acta*, 51, 1968, p. 2048.
(6) M. Vilkas, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1959, p. 1401.
(7) C. Maciejewski, M. Gillard, N. Langlois et B. Gastambide, *Canad. J. Chem.*, 47, 1969, p. 3247.
(8) C. Maciejewski, *Thèse de 3e cycle*, Reims, 1971.
(9) B. M. Lynch et K. M. Pausacker, *J. Chem. Soc.*, 1955, p. 1525.
(10) G. I. Fray, R. J. Hilton et J. M. Teire, *J. Chem. Soc.*, C, 1966, p. 502.
(11) L. H. Zalkow et S. K. Gabriel, *J. Org. Chem.*, 34, 1969, p. 218.
(12) E. Jamin-Changeart, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1513.

Laboratoire de Chimie organique,
Faculté des Sciences,
B. P. n° 347,
51062 *Reims-Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Contribution à l'étude des trisdialcoylaminostibines. Étude des réactions avec les métaux carbonyle.* Note (*) de MM. **Alain Kiennemann** et **Roger Kieffer**, présentée par M. Henri Normant.

Les auteurs font une étude comparative de la préparation des complexes du type $Sb(NMe_2)_3M(CO)_5$, M = Mo, Cr, W.
Une étude de ces complexes en spectroscopie infrarouge et résonance magnétique nucléaire a permis de les comparer aux arsines et aux phosphines correspondantes.

De nombreux complexes dérivés des métaux carbonyle ont été préparés par échange de coordinat

$$M(CO)_6 + L \rightarrow LM(CO)_5 + CO.$$

Les complexes de $Cr(CO)_6$, $Mo(CO)_6$ et $W(CO)_6$ avec les trisdialcoylaminophosphines et arsines ont été préparés par King [2] qui a pu obtenir et isoler les composés mono et disubstitués et mettre en évidence l'existence d'espèces tri et tétrasubstituées des trisdialcoylaminophosphines instables et non isolables. Nöth [3] a pu préparer des complexes similaires de $Ni(CO)_4$.

Les dérivés similaires des trisdialcoylaminostibines n'ont par contre jamais été préparés à notre connaissance. Une étude comparative des méthodes de préparation et des propriétés de ces composés avec les phosphines et arsines correspondantes paraît intéressante.

PRÉPARATION. — La substitution d'une trisdialcoylaminostibine à un groupement carbonyle de $Cr(CO)_6$, $Mo(CO)_6$ et $W(CO)_6$ peut se faire par voie thermique ou photochimique.

La méthode thermique [10] ne permet pas d'atteindre le composé du tungstène, la résonance magnétique nucléaire et l'infrarouge n'ayant même pas permis de mettre en évidence de très faibles quantités de $Sb(NMe_2)_3W(CO_5)$. King [2] avait également échoué en voulant préparer par cette méthode le complexe de la trisdiméthylaminoarsine avec $W(CO)_6$.

Tous les produits obtenus sont des dérivés monosubstitués, caractérisés par trois bandes principales en infrarouge dans le domaine 1 900-2 100 cm^{-1} [[4], [5]]. Aucun dérivé disubstitué n'a pu être mis en évidence même sous forme de traces détectées en solution. Rappelons que pour les phosphines correspondantes, des composés disubstitués avaient été obtenus par King [2] par voie thermique et par voie photochimique et que pour les arsines, la voie thermique permet d'obtenir les complexes disubstitués et la voie photochimique les complexes monosubstitués.

Cette différence de réactivité peut être attribuée à l'augmentation de la basicité de l'azote en passant des trisdialcoylaminophosphines aux trisdialcoylaminostibines.

PROPRIÉTÉS DES TRISDIALCOYLAMINOSTIBINES AVEC LES MÉTAUX CARBONYLÉS. — Les spectres infrarouges des complexes obtenus dont les principales bandes sont données dans le tableau I montrent 3 pics principaux caractéristiques [(5), (6), (7)] correspondant aux vibrations d'un composé de structure C_{4v}.

TABLEAU I

Spectres infrarouges des complexes
(Position des principales bandes en cm^{-1} *(sol.* CCl_4)

$Sb(NMe_2)_3Cr(CO)_5$	$Sb(NMe_2)_3Mo(CO)_5$	$Sb(NMe_2)_3W(CO)_5$
2 064 F, 1 982 F, 1 945 F	2 060 F, 1 989 F, 1 942 F	2 065 F, 1 955 F, 1 930 F

La décroissance de la fréquence des bandes C—O dans le spectre du complexe par rapport aux métaux carbonyle traduit une augmentation du caractère π donneur du métal sur la liaison C—O [(6), (7)].

L'effet donneur-accepteur entre le coordinat $Sb(NMe_2)_3$ et le métal coordonné (W, Cr, Mo) est aussi mis en évidence par les spectres de résonance magnétique nucléaire : dans tous les composés les protons du CH_3 donnent un seul singulet correspondant aux 18 protons présents. Leur position dans les spectres est donnée par le tableau II.

TABLEAU II

Spectres ^1H RMN *des complexes*
positon du signal $-CH_3$ *et* Δ *: différence entre coordinat libre et lié*

	Non lié	Cr (CO)$_6$		Mo (CO)$_6$		W (CO)$_6$		Références
			$\lvert\Delta\rvert$		$\lvert\Delta\rvert$		$\lvert\Delta\rvert$	
a $P(NMe_2)_3$	2,44	2,26	0,18	2,25	0,19	2,19	0,25	[(1), (2)]
		J = 10,1		J = 10,2				
b $As(NMe_2)_3$	2,60	2,43	0,17	2,40	0,20	2,34	0,26	(2)
c $Sb(NMe_2)_3$	2,71	2,66	0,05	2,64	0,07	2,60	0,11	–

a, doublet; *b*, singulet; *c*, Singulet observé sur un spectre effectué en solution dans le benzène sur « Varian » A 60.

Par rapport aux composés non liés, nous observons un déplacement du signal des protons méthyliques vers les champs les plus forts. Ce déplacement que nous appelons $|\Delta|$ varie en fonction du métal coordonné et du coordinat.

Le déplacement du signal $|\Delta|$ augmente si le caractère électro-attracteur du métal coordonné diminue : il est toujours maximal pour les dérivés du tungstène.

Le caractère électrodonneur du coordinat $Mx(NMe_2)_3$ Mx = P, As, Sb qui traduit sa basicité, diminue en passant du phosphore à l'antimoine suivant les valeurs de Δ données dans le tableau II.

La trisdiméthylaminostibine a été préparée par la méthode de Moedritzer [(8), (9)]. Les complexes obtenus et les conditions expérimentales sont groupées dans le tableau III.

TABLEAU III

Méthode de préparation	Sb $(NMe_2)_3$Cr $(CO)_5$	Sb $(NMe_2)_3$Mo $(CO)_5$	Sb $(NMe_2)_3$W $(CO)_5$
Thermique :			
Rendement	11	31	0
Temps (h)	14	14	24
Température (°C)	124	124	124
Photochimique :			
Rendement	13	9	12
Temps (h)	72	72	72
Température (°C)	69	69	69

Voie photochimique : lampe haute pression « Hanau » T 150.
Infrarouge : analyses effectuées sur un appareil IR 10 « Beckman » en solution dans CCl_4.
RMN : les mesures sont faites sur un appareil « Varian » A 60 en solution dans C_6H_6.

ANALYSES ÉLÉMENTAIRES. — Réalisées par le laboratoire Dornis et Kolbe Mülheim (Allemagne fédérale). Elles sont en accord avec les quantités théoriques calculées.

(*) Séance du 20 mai 1974.

(1) R. B. KING, *Inorg. Chem.*, 2, 1963, p. 936.
(2) R. B. KING et T. F. KORENOWSKI, *Inorg. Chem.*, 10, 1971, p. 1188.
(3) H. NÖTH et H. J. VETTER, *Chem. Ber.*, 96, 1963, p. 1479.
(4) R. POILBLANC et M. BIGORGNE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 1301.
(5) M. BIGORGNE, R. POILBLANC et M. PANKOWSKI, *Spectrochem. Acta*, 26, 1969, p. 1217.
(6) F. A. COTTON et C. S. KRAIHANZEL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 4432.
(7) F. A. COTTON, *Inorg. Chem.*, 3, 1964, p. 702.
(8) K. MOEDRITZER, *Inorg. Chem.*, 3, 1964, p. 609.
(9) A. KIENNEMANN, G. LÉVY, F. SCHUE et C. TANIELIAN, *J. Organometal. Chem.*, 35, 1972, p. 143.
(10) R. B. KING, *Organometallic Syntheses*, 1, Academic Press, New York, 1965.

Laboratoire de Chimie Organique appliquée
Laboratoire associé au C. N. R. S., n° 81,
1, *rue Blaise-Pascal*,
67008 *Strasbourg-Cedex*.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Photochimie en solution* (1). *Réactivité de l'acétyl-2 triméthyl-2,5,6 dihydro-2,3* **4 H** *pyranne et de ses photoproduits.* Note (*) de MM. **Patrick Chaquin, Bernard Furth** et **Jean Kossanyi**, présentée par M. Henri Normant.

L'irradiation (2 537 Å) du dihydropyranne **1** mène à l'acétal interne **2** (à partir d'un état singulet), au cyclobutane **3** et à la méthylisopropénylcétone **4** (tous deux à partir d'un état triplet) ainsi qu'aux deux produits mineurs **5** et **6**. Par irradiation à 3 130 Å, ou par réaction photosensibilisée à l'aide du méthyl-1 naphtalène, le produit **2** constitue plus de 90 % de la réaction. La dicétone **3** est, elle-même, photoréactive (3 130 Å) et mène en majorité au dihydropyranne **1** ainsi qu'à la dicétone **5** mais en plus faible proportion. Les mécanismes de la transfomation réversible **1**⇌**3** et de la formation de l'acétal interne **2** sont discutés à l'appui de la réactivité de la molécule deutériée **9**.

La photoréactivité des éthers cycliques insaturés à six chaînons est peu connue. Srinivasan (2) signale que le dihydro **4 H** pyranne mène, en phase vapeur et sous irradiation sensibilisée par le mercure ($^3P_1$) à une faible quantité (~10%) de formylcyclobutane à côté des produits de photolyse (CO, éthylène, acroléine et cyclobutane). L'irradiation à 300 nm d'une solution de diméthyl-2.5 formyl-2 dihydro **4 H** pyranne donne le diméthyl-2.5 dihydro-3,4 **2 H** pyranne et le diméthyl-1,2 diformyl-1,2 cyclobutane (7%) à côté de produits volatils de décomposition (2). La photoisomérisation (3) du triphényl-2,4,6 benzyl-4 **4 H** pyranne en triphényl-2,4,6 benzyl-2 **2 H** pyranne se fait (4) par migration radicalaire du groupement benzyle. Il peut être noté, également, que les acétyl-2 dihydro **4 H** pyrannes tricycliques, issus d'une réaction de photo-Diels-Alder de l'acétyl-1 cyclopentène, se sont révélés (5) inertes sous irradiation ultraviolette (filtre pyrex).

L'intérêt potentiel des dihydropyrannes en synthèse (6), nous a incités à aborder l'étude détaillée de leur photoréactivité à l'aide d'une molécule modèle, l'acétyl-2 triméthyl-2,5,6 dihydro-2,3 **4 H** pyranne **1**.

L'irradiation (2 537 Å) d'une solution de **1** dans le pentane mène, pour 92% de transformation, au mélange des composés **2** à **6** et d'un produit (3%) dont la structure n'a pu être précisée. L'irradiation à 3 130 Å donne sélectivement (plus de 90% des produits

isolables) l'acétal interne **2**; le même résultat est obtenu par réaction photosensibilisée par le méthyl-1 naphtalène, connu comme bon donneur d'énergie de singulet et bon accepteur d'énergie de triplet (7). Les rendements quantiques de formation des différents produits sont rassemblés dans le tableau.

La nature des états électroniques responsables des photoproduits a été déterminée par désactivation des états triplets à l'aide de l'azoisobutane, d'énergie $E_T = 54$ kc/M (8), pour les irradiations à 2 537 Å. On trouve, ainsi, que **1** mène à **2** à partir de l'état singulet, et à **3** et **4** à partir de l'état triplet. Pour cette longueur d'onde, l'absorption par la double liaison de **1** est 20 fois supérieure à celle du carbonyle.

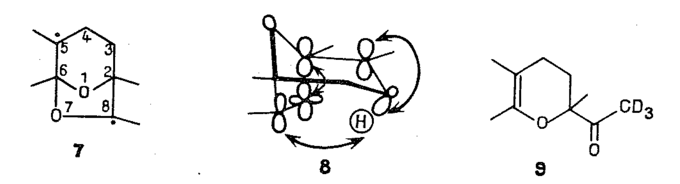
TABLEAU

Rendements quantiques Φ de formation des produits issus de l'irradiation de **1** *et* **3**.

Produit irradié (λ excitation)	Φ_1	Φ_2	Φ_3	Φ_4	Φ_5	Φ_6
1 (2 537 Å)......	–	0,004 (± 0,001)	0,02 (± 0,002)	0,03 (± 0,003)	$< 3.10^{-4}$	$< 5.10^{-4}$
1 (3 130 Å)......	–	0,018 (± 0,002)	–	–	–	–
3 (3 130 Å)......	0,11 (± 0,01)	–	–	–	0,017 (± 0,002)	–

A 3 130 Å, le groupement carbonyle est le seul qui absorbe la lumière; la formation de l'acétal interne **2**, produit presque unique de la réaction, résulte de l'état singulet du carbonyle excité comme l'indique l'absence de désactivation de sa formation par le diméthyl-2,5 hexadiène-2,4. Ce résultat confirme ceux de la réaction photosensibilisée par le méthyl-1 naphtalène. Dans ce dernier cas, la considération des énergies relatives des états excités conduit à l'interprétation suivante de la réaction : le méthyl-1 naphtalène excité (2 537 Å) dans son premier état singulet transfère son énergie au groupement carbonyle de **1** qui se désactive en formant l'acétal **2** et, concurremment, en passant à son plus bas niveau triplet $^3(n,\pi^*)$; ce dernier se désactive, alors, en transférant son énergie au méthyl-1 naphtalène.

Sur le plan du mécanisme, le composé **2** provient de l'attaque du carbonyle excité $^1(n, \pi^*)$ sur la double liaison au niveau du carbone C_6; l'intermédiaire biradicalaire **7** qui en résulte peut, soit donner lieu à la rupture de la liaison C_6—O_7 et reformer la molécule initiale, soit induire le transfert de l'un des hydrogènes du carbone 4 vers le carbone 8 pour conduire au composé **2**. Une autre hypothèse pour la formation du composé **2** peut être une réaction



concertée (σ 2+π 2+π 2) par exemple **8**. Dans les deux cas, la stéréochimie de la réaction conduit au seul isomère **2** dans lequel le méthyle en 8 prend la configuration *exo*. Un transfert analogue a été mis récemment en évidence dans le cas de l'acétyl-4 diméthyl-3,6 cyclohexène ([9]).

L'interaction entre l'état singulet du carbonyle et la double liaison de la molécule initiale **1** est mise en évidence par la diminution du rendement quantique de fluorescence (Φ_f=0,0004) et de temps de vie singulet (τ_s=0,4 ns) du composé **1** par rapport aux valeurs obtenues (Φ_f = 0,0017; τ_s = 3 ns) pour son analogue à cycle saturé.

L'attaque du carbonyle sur le second pôle de la double liaison a pu être exclue à l'aide de la molécule deutériée **9**. Cette dernière mènerait, dans ce cas, au biradical-1,4 symétrique **10** (un processus concerté n'étant plus possible), qui soit formerait un oxétanne par soudure des deux radicaux, soit se désactiverait en **9** par rupture de la liaison C_3—O_8 ou

en **11** par celle de la liaison C_6—O_1. L'absence du composé **11** dans le mélange réactionnel, pour une transformation supérieure à 50%, permet d'éliminer un intermédiaire tel que **10**. D'ailleurs, dans le cas de l'acétyl-4 cyclohexène **12**, qui donne un composé du type **2** à partir de son état singulet ([6]), l'attaque sur le carbone C-1 permettrait le transfert de l'un

10 **11** **12** **13** **14**

des hydrogènes en 3 pour former le méthyl-3 oxa-2 bicyclo [2,2,2] octène-5, composé qui n'est pas détecté dans cette réaction. De plus, les résultats connus sur le sens de l'addition intermoléculaire du carbonyle excité aux doubles liaisons polarisées ([10]) font prévoir une réaction par l'état triplet $^3(n, \pi^*)$ avec formation d'un biradical intermédiaire, l'attaque de l'oxygène du carbonyle excité se faisant alors préférentiellement au niveau du carbone de la double liaison qui possède la plus forte densité électronique; le biradical **10** devrait donc être fortement favorisé dans le présent cas. Une réaction par un mécanisme concerté étant moins sensible à cet effet de polarisation de la double liaison, nos faveurs vont, pour l'instant ([6]), à un tel mécanisme.

La formation de la méthyl-2 butène-1 one-3, **4**, peut être considérée formellement comme une réaction de rétro-Diels-Alder. Sa genèse, tout comme celle du cyclobutane **3**, pourrait faire intervenir initialement un dihydropyranne à double liaison E ([6]) dont la tension du cycle favoriserait l'ouverture en biradical **13**; ce dernier, vinylogue d'un biradical-1.4, conduirait sans difficulté à la cétone **4** par rupture de la liaison C_3—C_4. Ce même biradical **13**, susceptible de se recycliser en **1**, peut être envisagé comme intermédiaire dans la formation de **3** par la création d'une liaison entre les carbones 2 et 5. En effet, le radical obtenu au niveau de l'oxygène peut s'équilibrer avec sa forme mésomère tandis que celui qui se développe sur l'atome C-2 reste localisé ([11]); par suite, **13** peut s'écrire sous la forme **14**. Cependant, la refermeture entre les carbones C-2 et C-5 devrait conduire aux deux isomères *cis* et *trans* du diméthyl-1,2 diacétyl-1,2 cyclobutane **3** et non à un seul d'entre eux ([12]). La localisation du radical en C-2 permet de comprendre pourquoi le dihydropyranne **9** à l'état triplet ne s'équilibre pas avec **11** (le temps de vie de cet état triplet est de 0,3 ns). Il peut être relevé, à ce stade, que l'irradiation de vinyl-2 dihydro-1,2 furannes mène à des produits qui impliquent l'équilibration des deux radicaux formés par rupture de la liaison O—C ([13]). Une autre hypothèse de la formation de **3**, à partir de **1**, pourrait être une transposition sigmatropique (1,3) au niveau du système C_2-O-C_6-C_5. Elle souffre, néanmoins, du fait que la transformation fait intervenir l'état triplet de la double liaison et qu'elle devrait conduire aux deux isomères *cis* et *trans* du cyclobutane **3**. Si la transformation se produit par un processus permis par les règles de symétrie, la réaction inverse devrait également s'observer. Aussi, avons nous irradié (3 130 Å) le composé **3** et noté (tableau) que le produit principal formé est le dihydropyranne **1**, le composé **5** constituant l'autre produit de la réaction. Ces deux produits, **1** et **5**, trouvent leur origine dans l'état $^3(n, \pi^*)$ du carbonyle excité; **5** peut être considéré comme le résultat d'une réaction du type II de Norrish faisant intervenir l'un des groupements carbonyles et le méthyle fixé sur le carbone voisin, ceci nous conduit à proposer la configuration *trans* pour les deux groupements acétyle du composé **3**.

Notons, enfin, qu'il n'est pas observé de produit issu de la capture d'un hydrogène du cycle à quatre chaînons par le carbonyle excité du cyclobutane **3** [14].

(*) Séance du 17 juin 1974.

[1] Publication précédente sur le même sujet, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1974, p. 305.

[2] R. Srinivasan, *J. Org. Chem.*, 35, 1970, p. 786.

[3] K. Dimroth, K. Wolf et H. Kroke, *Liebigs Annalen*, 678, 1964, p. 183.

[4] K. Cuong, F. Fournier et J.-J. Basselier, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 1627; et *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).

[5] P. F. Casals, C. Plaisance et J. Wiemann, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 4599.

[6] P. Chaquin, Travaux en cours.

[7] P. J. Wagner, *Molecular Photochem.*, 3, 1971, p. 169.

[8] P. S. Engell et C. Steel, *Accounts Chem. Res.*, 6, 1973, p. 275.

[9] J. R. Scheffer, K. S. Bandhari, Y. M. Ngan et D. K. Schmidt, *Tetrahedron Letters*, 1973, p. 1413.

[10] N. J. Turro et P. A. Wriede, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 6863 et 92, 1970, p. 320.

[11] Le professeur L. Salem a attiré notre attention sur ce point.

[12] Les deux isomères *cis* et *trans* sont obtenus dans la photoisomérisation du méthyl-6 acétyl-2 dihydro-2,3 **4 H** pyranne; P. Chaquin, travaux inédits.

[13] P. Scribe, C. Nouet et J. Wiemann, *Tetrahedron Letters*, 1970, p. 4375.

[14] Une réaction de ce type a déjà été décrite : A. Padwa, E. Alexander et M. Niemcyzk, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1969, p. 456.

Laboratoire de Chimie organique structurale,
Université de Paris VI,
8, rue Cuvier,
75230 *Paris-Cedex* 05.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Acylation des acétyléniques selon Friedel-Crafts. Synthèse de cétones allyliques par prototropie.* Note (*) de MM. **Gérard J. Martin** et **Bernard Kirschleger**, présentée par M. Henri Normant.

L'action des chlorures d'acides sur des acétyléniques ne conduit pas uniquement aux chlorovinylcétones mais permet d'obtenir des cétones allyliques. La structure de ces composés et leur configuration Z|E ont été déterminées par RMN (déplacement chimique, couplage à longue distance). Un mécanisme faisant appel à une prototropie du carbocation intermédiaire est invoqué pour expliquer la formation des produits.

On considère habituellement [(1) à (4)] que la réaction des chlorures d'acides saturés **1** sur des alcynes mono ou bi-substitués **2** *a* ou **2** *b* conduit à des β chlorovinylcétones **3** *a* ou **3** *b* :

$$\underset{\mathbf{1}}{RCOCl}+\left\{\begin{array}{lll} \underset{\mathbf{2}\,a}{R'-CH_2-C\equiv CH} & \rightarrow & \underset{\mathbf{3}\,a}{RCO-CH=C(Cl)-CH_2R'}, \\ \underset{\mathbf{2}\,b}{R'CH_2-C\equiv C-CH_2R'} & \rightarrow & \underset{\mathbf{3}\,b}{RCO-C(CH_2R')=CCl-CH_2R'}. \end{array}\right.$$

Une étude détaillée du mélange réactionnel nous a cependant montré que la cétone vinylique **3** est accompagnée d'autres composés. La séparation chromatographique des constituants du mélange et l'examen de leurs spectres de résonance magnétique nucléaire nous a permis de caractériser sans ambiguïté la présence de cétones allyliques β chlorées **4** :

$$\underset{\mathbf{4}}{R-CO-CH_2-C(Cl)=CH-R'}.$$

Dans les composés **3** *a*, le proton éthylénique apparaît en général sous forme d'une raie large, caractéristique d'un couplage ^4J et le méthyle cétonique résonne sous forme d'un doublet ^4J. Les cétones allyliques **4** sont caractérisées par la présence d'un triplet ($^3J \simeq 6$ à 7 Hz) dans la région éthylénique et d'un triplet (^4J) pour le motif CH_3-CO (*cf. fig.*).

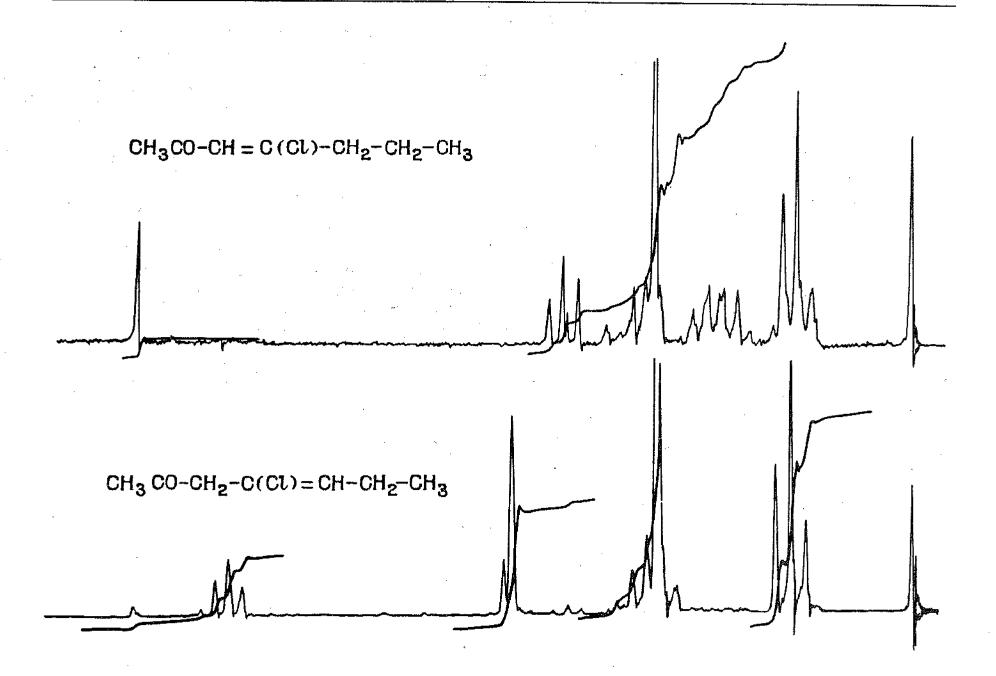
TABLEAU I

Rendements de la réaction et pourcentages relatifs des composés isolés.

Les pourcentages de stéréoisomères sont donnés à titre indicatif en raison d'une évolution au cours du temps.

2 *a*	3 *a*		4 *a*		
R'	(%) E	(%) Z	(%) E	(%) Z	Rdt
C_2H_5	20	20	50	10	72
n C_4H_9.....	25	25	40	10	73
Cl..........	60		40		65
SCH_3.......	(*)		(*)		20

(*) 3 et 4 n'ont pas été isolés en raison du faible rendement mais cela n'exclut pas leur formation.



Les deux cétones éthyléniques **3** *a* et **4** existent sous les deux configurations Z et E, qui peuvent être identifiées dans certains cas (tableaux II, III) malgré une évolution avec le temps des concentrations des deux stéréoisomères. Lorsque R′ = C_2H_5, C_4H_9 *n*, Cl, les deux stéréoisomères de 3 *a* sont caractérisés par une valeur différente des couplages allyliques [$^4J(Z)=0,6$ à 0,9 Hz et $^4J(E) \leqq 0,3$ Hz] et par des différences de déplacement chimique du groupe méthylène résultant de l'influence électronique et magnétique sélective du carbonyle [δ $CH_2(Z) < \delta$ $CH_2(E)$].

TABLEAU II

$\overset{1}{C}H_3CO-\overset{3}{C}H=C(Cl)-\overset{4}{C}H_2R'$ 3 *a*

	R′	δ_1 (10^{-6})	δ_3 (10^{-6})	δ_4 (10^{-6})	$\lvert^{13}J\rvert$ (Hz)	$\lvert^{34}J\rvert$ (Hz)
Z	C_2H_5	2,28	6,15	2,41	0,25	0,5
	C_4H_9 *n*	2,28	6,16	2,41	0,30	0,75
	Cl	2,31	6,64	4,29	0,30	0,9
E	C_2H_5	2,12	6,38	2,88	0,35	<0,2
	C_4H_9 *n*	2,11	6,38	2,88	0,4	<0,2
	Cl	2,25	6,60	4,70	0,4	<0,2

Les incréments additifs de déplacement chimique ([5]) permettent d'estimer δ CH= des deux isomères mais la différence est trop faible pour être significative.

Les stéréoisomères des cétones allyliques **4** sont aisément distinguables de ceux des cétones vinyliques **3** *a*. L'attribution des configurations est cependant plus délicate que dans le cas précédent, car la conformation du carbonyle n'est plus privilégié par conjugaison. La considération du couplage allylique ^4J reste le seul critère simple utilisable.

TABLEAU III

$\overset{1}{CH_3}-CO-\overset{3}{CH_2}-C(Cl)=\overset{4}{CH}-R'$ **4** *a*

	R'	δ_1 (10^{-6})	δ_3 (10^{-6})	δ_4 (10^{-6})	$\lvert ^{13}J \rvert$ (Hz)	$\lvert ^{34}J \rvert$ (Hz)
Z	C_2H_5	2,10	3,29	5,65	0,45	0,85
	C_4H_9 *n*	2,11	3,31	5,65	0,50	0,60
	Cl	2,16	3,56	6,44	0,35	1,00
E	C_2H_5	2,25	3,35	5,79	0,25	<0,2
	C_4H_9 *n*	2,20	3,38	5,75	<0,2	<0,2
	Cl	2,18	3,65	6,40	<0,2	0,55

Il faut noter que si $R' = SCH_3$, l'addition électrophile de RCO^+ sur l'acétylénique est inversée puisqu'on caractérise le composé suivant **5** : $\underset{2,00}{CH_3}CO-C(\underset{3,31}{CH_2}\underset{2,47}{SCH_3})=\underset{7,33}{CHCl}$. Dans ce cas, il est utile de considérer le système d'incréments additifs ([5]), pour distinguer le composé **5** de **3** et **4**. On peut calculer en effet : ($R'=SCH_3$), **3** (Z, E), **4** (Z, E), **5** (Z, E), calc : 6,35/6,31; 6,41/6,48; 7,07/7,23; et la comparaison de ces valeurs aux données expérimentales permet d'identifier **5**.

La formation de **3** peut s'expliquer par l'intervention d'une prototropie au niveau du carbocation intermédiaire

$CH_3CO^{\oplus} + H-C\equiv C-CH_2R'$

3a $\xleftarrow{Cl^{\ominus}}$ $CH_3-CO-CH=\overset{\oplus}{C}-CH_2R'$ ⇅ $CH_3CO-CH_2-\overset{\oplus}{C}=CH-R'$ $\xrightarrow{}$ **4** $\xleftarrow{Cl^{\ominus}}$

$\longrightarrow CH_3-CO-C(CH_2R')=CH^{\oplus} \xrightarrow{Cl^-}$ **5**

et l'obtention de **5** pour $R' = SCH_3$ correspond à une polarisation différente de l'alcyne.

Cette prototropie est générale et nous avons déjà montré ([6]) que l'acylation d'un alcyne vrai par un chlorure d'acide éthylénique conduit à une alkylidene-4 cyclopentene-2 one.

L'existence des cétones allyliques **4** issues d'une réaction de Friedel-Crafts, n'avait pas été mise en évidence auparavant par suite de l'absence d'outil structural efficace pour étudier le milieu réactionnel. De plus, l'existence de tels composés **4** était masquée par l'isomérisation allyle ⟶ propényle qui se produit habituellement en l'absence de précautions expérimentales.

Les cétones allyliques se conservent à froid, en milieu neutre et à l'abri de la lumière; elles peuvent réagir normalement dans des conditions non isomérisantes et ce point sera discuté ultérieurement ([7]).

(*) Séance du 24 juin 1974.

([1]) *Friedel-Crafts and related reactions*, Ed. G. A. OLAH, Interscience Pub., 1964, III, part. 2, p. 1081.
([2]) J. W. KROEGER, F. J. SOWA et J. A. NIEUWLAND, *J. Org. Chem.*, 1, 1936, p. 163.
([3]) V. N. BELOV et G. Z. SHEKTMAN, *Zh. Obshch. Khim.*, 23, 1953, p. 1501.
([4]) W. M. MC LAMORE, S. Y. P'AN et A. BAVLEY, *J. Org. Chem.*, 20, 1955, p. 109.
([5]) U. E. MATTER, C. PASCUAL, E. PRETSCH, A. PROSS, W. SIMON et S. STERNHELL, *Tetrahedron*, 25, 1969, p. 691 et 2023.
([6]) G. J. MARTIN, CL. RABILLER et G. MABON, *Tetrahedron*, 28, 1972, p. 4037.
([7]) Travaux en cours.

Laboratoire de Chimie organique physique,
E. R. A. 315,
Université de Nantes,
B. P. n° 1044,
44037 *Nantes-Cedex.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE ORGANIQUE. — *Réactivité chimique comparée de faces d'un monocristal de la variété stable du chloro-*4 *phénol.* Note (*) de MM. **Roger Lamartine** et **Robert Perrin**, présentée par M. Georges Champetier.

La réactivité chimique vis-à-vis du chlore gazeux de deux groupes de faces en zone d'un monocristal de la variété stable du chloro-4 phénol a été déterminée. Il est montré que les faces parallèles à l'axe cristallographique *c* réagissent moins vite que les faces parallèles à l'axe *a*. La connaissance de la disposition des molécules sur les faces du monocristal, déterminée par des études cristallographiques, permet d'interpréter la différence de réactivité observée. Ainsi peut-on lier, pour l'état solide organique, la réactivité chimique d'une part et la structure cristalline et la morphologie d'autre part.

Très récemment Miller, Curtin et Paul ont étudié par examen microscopique, la réaction de l'ammoniac gazeux avec des micromonocristaux d'acides benzoïques [1] et d'anhydrides benzoïques substitués [2]. Ces auteurs constatent [3] qu'il n'y a pas de corrélation apparente entre la réactivité de ces substances et leurs propriétés physiques classiques. Par contre,

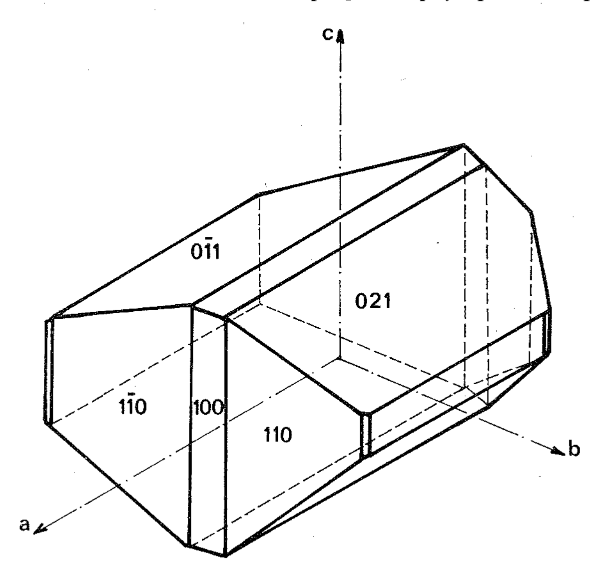


Fig. 1. — Monocristal de chloro-4 phénol forme stable.

dans beaucoup de cas ils observent un comportement anisotrope marqué des différentes faces cristallines. Nous avons mis en évidence de manière quantitative un comportement analogue de monocristaux de parachlorophénol soumis à l'action du chlore gazeux.

Les monocristaux de taille importante (de 2 à 9 cm^3 de volume) ont été obtenus en faisant croître des germes de la variété stable du parachlorophénol dans un bain de cette substance maintenu quelques dizièmes de degré au-dessous de son point de fusion (F. 43, 45°C) [4]. Du fait de l'utilisation d'une substance très pure (taux d'impuretés inférieur au 1/1 000) et

du choix de faibles vitesses de croissance, les monocristaux obtenus sont de bonne qualité, transparents et sans défauts macroscopiques apparents.

La figure 1 représente un monocristal de la variété stable du parachlorophénol avec ses principales faces. La structure cristalline de cette variété a été récemment déterminée ([5]). Cette substance appartient au système monoclinique et a pour dimensions de maille $a = 8,840$ Å, $b = 15,723$ Å, $c = 8,788$ Å et $\beta = 92,63°$. Le groupe d'espace est $P\,2_1/c$ avec 8 molécules dans la maille. L'arrangement des molécules dans le cristal correspond à des chaînes de molécules liées par pont hydrogène, ces chaînes étant parallèles à l'axe c.

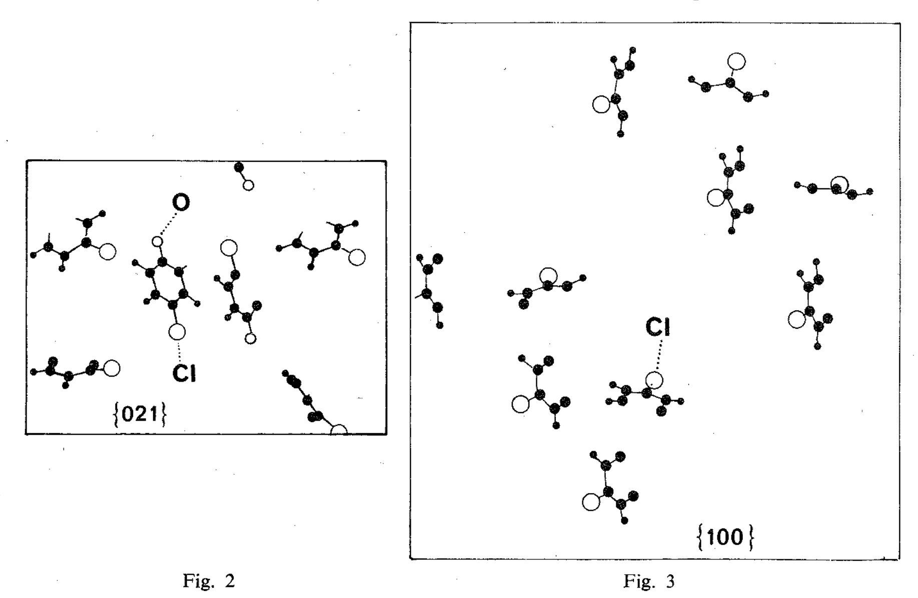


Fig. 2 Fig. 3

Ces figures sont dessinées à partir de photographies d'un modèle de la structure cristalline plongé dans une cuve contenant un lait de chaux; le modèle est disposé de telle façon que la surface du liquide matérialise la face étudiée et qu'une seule couche de molécules apparaisse.

L'étude de la réactivité des faces des monocristaux de la variété stable du parachlorophénol a été réalisée en considérant des faces parallèles à l'axe a et les faces parallèles à l'axe c. La comparaison des réactivités de ces deux groupes de faces a été établie à partir de couples de cristaux A_n, A'_n de masses voisines ($M_{A_2} = 8,943$ g, $M_{A'_2} = 9,107$ g). Pour le cristal A_n les faces parallèles à l'axe a sont recouvertes de graisse « apiézon » et ce sont les faces parallèles à l'axe c qui le sont pour le cristal A'_n. Les cristaux A_n et A'_n sont choisis de telles sortes que les surfaces non protégées, donc susceptibles de réagir, soient d'aires voisines ($S_{A_2} = 8,28\ \text{cm}^2$, $S_{A'_2} = 8,39\ \text{cm}^2$). Toutes les manipulations sont effectuées en boîte à gants à l'abri de l'humidité. Les monocristaux A_n et A'_n placés dans des coupelles de verre, sont alors introduits simultanément dans un réacteur thermorégularisé à 0°C. Après avoir fait le vide, un volume connu de chlore gazeux sec (500 cm^3) est envoyé dans le réacteur par l'intermédiaire d'un système de réservoirs et de robinets. La pesée des coupelles avant et après réaction ainsi que l'analyse chromatographique de la totalité des produits contenus dans les coupelles permettent de déterminer la quantité de dichloro-2.4 phénol formé ainsi que le degré d'avancement de la réaction pour chaque groupe de faces. On observe que le dichloro-2.4 phénol formé au cours de la réaction, probablement

entraîné par l'acide chlorhydrique qui se dégage, recristallise tout autour du cristal et à une certaine distance de celui-ci. Dans ces conditions la réaction peut se poursuivre sans être gênée par le produit de réaction.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau suivant. On constate que pour des degrés d'avancement limités, les faces parallèles à l'axe *c* réagissent moins vite que les faces parallèles à l'axe *a* approximativement dans le rapport 2/3.

TABLEAU

	Poids du cristal (mg)	Faces réagissantes	Augmentation de poids (mg)	Taux de transformation	
				x	*y*
A_1	1 984,2....	// *c*	84	15,73	15,44
A'_1	2 053,3....	// *a*	129	23,35	22,78
A_2	8 943,6....	// *c*	235	9,78	9,83
A'_2	9 107,5....	// *a*	359	14,68	14,46

x obtenu par pesée.
y obtenu par dosage chromatographique.

Cette différence de réactivité des deux groupes de faces considérés peut être expliquée en comparant les possibilités d'approche par le chlore des carbones situés en ortho du groupe hydroxyle. Ces possibilités d'approche peuvent être déterminées à partir de la structure cristalline et de la morphologie des cristaux. Ainsi, conformément à la figure 2 il existe pour la plupart des molécules de la face (021) un sommet ortho accessible. Par contre dans le cas de la face (100) (*fig.* 3), les molécules ne présentent que des chlores ou des carbones en position méta non réactifs. De la même façon, il existe pour toute molécule de la face (011) un carbone en position ortho accessible alors que la plupart des molécules de la face (110) ne présentent que des chlores ou des sommets situés en méta non réactif. Dans ces conditions, il est tout à fait compréhensible que les faces (100) et (110) parallèles à l'axe *c* soient moins réactives que les faces (021) et (011) parallèles à l'axe *a*. L'accessibilité des sommets réactifs conditionne donc la réactivité des faces.

En conclusion, nous dirons donc que la disposition des molécules sur les faces des monocristaux permet d'interpréter les différences de réactivité observées en considérant que la vitesse de la réaction gaz-solide est d'autant plus élevée que la facilité d'accès aux sommets réactifs est plus grande. Conformément aux travaux de Paul et coll., nous avons donc montré, mais d'une manière quantitative, le comportement anisotrope des faces d'un monocristal organique lors d'une réaction de chloration gaz-solide.

(*) Séance du 1er juillet 1974.

(1) R. S. MILLER, D. Y. CURTIN et I. C. PAUL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93, 1971, p. 2784.
(2) R. S. MILLER, D. Y. CURTIN et I. C. PAUL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94, 1972, p. 5117.
(3) R. S. MILLER, D. Y. CURTIN et I. C. PAUL, 3e *Symposium international sur la Chimie de l'État solide organique*, Glasgow, 1972.
(4) P. MICHEL, M. PERRIN, R. PERRIN et Cl. BAVOUX, *Cristallogénèse expérimentale*, Rennes, 1972.
(5) M. PERRIN et P. MICHEL, *Acta Cryst.*, B 29, 1973, p. 253.

Université Claude Bernard,
Groupe de Recherches
sur les Phénols,
43, *boulevard du* 11-*Novembre*-1918,
69621 *Villeurbanne.*

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude expérimentale de surfaces monocristallines d'or d'orientation cristallographique* { 100 } *au contact de solutions aqueuses.* Note (*) de Mlle **Antoinette Hamelin** et M. **Jean-Paul Bellier**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude d'électrodes d'or monocristallines au contact de solutions aqueuses montre que la réduction du solvant interfère avec l'adsorption spécifique des ions pour les surfaces d'orientation { 100 }. Lors d'une comparaison avec les autres orientations cristallographiques il faudra tenir compte de ce phénomène.

Nous avons déjà publié certains de nos résultats concernant l'interphase or monocristallin/solution aqueuse [(1) - (6)]. Les variations de la capacité différentielle en fonction du potentiel imposé à l'électrode C (V) et les variations du courant continu traversant l'interphase en fonction de ce potentiel I (V) ont été les deux fonctions étudiées par une

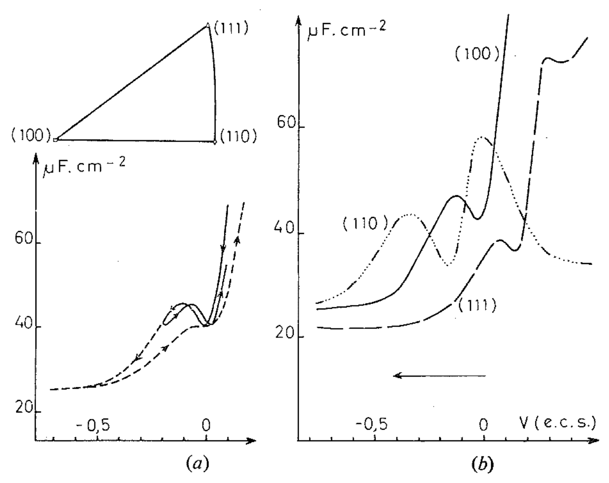


Fig. 1. — Variation de la capacité différentielle en fonction du potentiel imposé à l'électrode, solution de K_2SO_4 0,005 M désaérée et agitée, vitesse de balayage 17 $mV.s^{-1}$, fréquence du signal alternatif 15 Hz :

(*a*) pour le plan { 100 }, domaines de potentiel +0,480 à −0,800 V — — — et +0,480 à −0,210 V (e. c. s.) ———;

(*b*) pour les trois plans d'indices simples de l'or, domaine de potentiel : +0,480 à −0,800 V (e. c. s.).

méthode potentiodynamique (7) et seront celles envisagées dans ce travail. Les conditions expérimentales sont les suivantes : les solutions sont désaérées et agitées, les courbes sont relevées au cours d'un balayage permanent du domaine de polarisation, la contre-électrode est en platine sauf en solution iodure où elle est en carbone vitreux, la température est de 25°C.

Pour les trois plans d'indices simples de l'or, en solutions aqueuses neutres diluées de sulfate de potassium, on a limité le domaine de potentiel avant une oxydation notable de ces surfaces et avant la réduction du solvant [+0,48 à −0,80 V (e. c. s.)]. Les courbes C (V) présentent — lors d'un balayage cathodique — un minimum s'accentuant avec la dilution dû à la contribution de la couche diffuse au comportement de ces interphases

(*fig.* 1 *b*). Lors d'un balayage anodique les comportements des orientations { 111 } et { 110 } sont identiques à ce qu'ils étaient en sens inverse, par contre la courbe de { 100 } ne présente pas de minimum. Si pour l'orientation { 100 } on limite le domaine de polarisation du côté cathodique à −0,21 V (e. c. s.) on observe un minimum également marqué dans les deux sens de balayage (*fig.* 1 *a*). Il intervient donc entre −0,80 et −0,21 V (e. c. s.) un phénomène qui modifie notablement la surface et par suite la capacité différentielle représentative du comportement de l'interphase, le potentiel de ce minimum

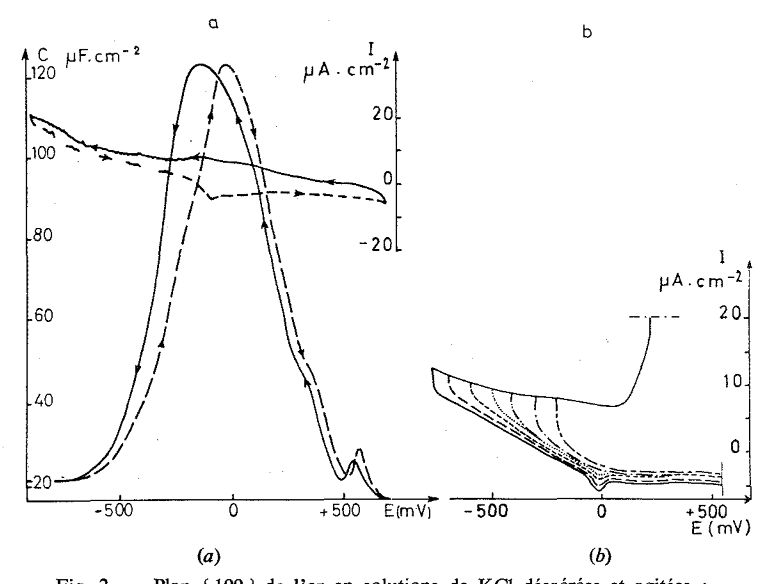


Fig. 2. — Plan { 100 } de l'or en solutions de KCl désaérées et agitées :
(*a*) 0,1 M, courbes I (V) et C (V), vitesse de balayage 17 $mV.s^{-1}$, fréquence du signal alternatif 12 Hz;
(*b*) 0,005 M, courbe I (V), vitesse de balayage 17 $mV.s^{-1}$.

doit permettre la détermination du potentiel de charge nulle; notons qu'il varie fortement avec l'orientation cristallographique.

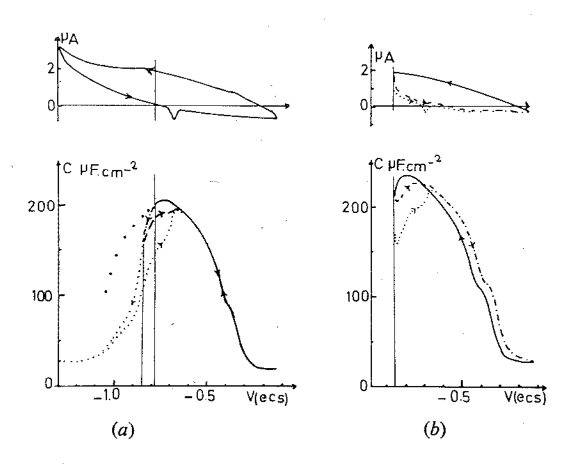
Ces trois orientations ont également été étudiées en présence d'ions chlorure [(4), (8)], bromure (5) et iodure (6). Lorsque le domaine de potentiel comprend la désorption complète de l'anion, pour { 100 } il existe toujours une hystérésis entre les deux sens de balayage dans la partie cathodique de la courbe C(V). Ce phénomène d'hystérésis cesse après un pic d'oxydation observé sur les courbes I (V). Ce pic n'existe que lors du balayage anodique, aux potentiels les plus cathodiques un phénomène intervient donc qui modifie le comportement du plan { 100 }.

En milieu chlorure (*fig.* 2 *a*) cette hystérésis est visible entre −500 et 0 mV; le décalage des courbes du côté anodique s'explique par l'utilisation d'une vitesse de balayage relativement rapide (17 $mV.s^{-1}$). En modifiant systématiquement la borne cathodique du domaine de potentiel, nous avons constaté que lorsque le courant d'oxydation disparaît l'hystérésis des courbes C (V cesse. Nous donnons (*fig.* 2 *b*) les courbes I (V) en milieu KCl 0,005 M, lorsque le domaine est limité : à −0,500 V la quantité d'électricité utilisée pour cette oxydation diminue déjà notablement.

En milieu iodure 0,1 M, on constate (*fig.* 3 *a*) qu'en réduisant le domaine de polarisation du côté cathodique on diminue l'hystérésis des courbes anodique et cathodique; si on arrête le balayage à −0,850 V pendant 15 s on augmente cette hystérésis (*fig.* 3 *b*).

Les quantités d'électricité utilisées lors de ces oxydations varient avec les bornes cathodiques choisies : en chlorure 3,5 ± 0,5 μ C/cm² pour une borne cathodique de −0,800 V; en iodure 20 ± 4 μ C/cm² pour une borne cathodique de −1,300 V.

Par ailleurs on observe un courant de réduction — plus ou moins marqué suivant les essais — aux potentiels les plus cathodiques utilisés ici; ceci quel que soit l'anion et bien que l'oxygène ait été soigneusement éliminé des solutions. Ce courant serait dû au début



(*a*) (*b*)

Fig. 3. — Plan { 100 } de l'or en solutions KI 0,1 M :

(*a*) courbes C (V), vitesse de balayage 3 mV.s⁻¹, fréquence du signal alternatif 80 Hz, bornes cathodiques : .... −1,300; - - - −0,850 et ——— −0,790 V (e. c. s.); courbe calculée : +++;

(*b*) courbes C (V) et I (V), vitesse de balayage 17 mV.s⁻¹, domaine de potentiel −0,85 à −0,12 V (e. c. s.), fréquence du signal alternatif 15 Hz, sans arrêt à la borne cathodique, ... 15 s d'arrêt à la borne cathodique.

de la réduction du solvant et correspond à la formation d'hydrogène. En limitant le domaine de potentiel du côté cathodique, on empêche la formation d'hydrogène; en le limitant suffisamment tôt on supprime le pic de courant d'oxydation décrit plus haut, qui serait donc dû à l'oxydation de l'hydrogène resté à la surface du plan { 100 } de l'or.

En faisant varier le pH de la solution de 7 à 11 on observe une atténuation de l'hystérésis comparable à celle obtenue en réduisant le domaine de polarisation. Celle-ci serait bien liée à la présence d'hydrogène à la surface.

Lorsqu'on travaille en absence d'adsorption spécifique : (en solution NaF 0,01 M) on n'observe pas d'hystérésis des courbes C (V) pour le plan { 100 } de l'or, même pour un domaine de polarisation allant de +0,50 à −0,70 V (e. c. s.) ([10]).

Il a été écrit que l'or n'occlut pas l'hydrogène ([9]), nous venons de montrer que, en présence d'adsorption spécifique, l'hydrogène intervient dans le comportement du plan {100} et de façon d'autant plus marquée que l'adsorption spécifique est plus forte.

Il est certain que, en ce qui concerne l'adsorption spécifique d'ions, lors d'une comparaison entre orientations cristallographiques différentes, il vaudra mieux tenir compte du balayage cathodique que du balayage anodique; cependant lors du balayage cathodique le comportement du plan { 100 } peut également être influencé par cette interaction avec l'hydrogène, on pourrait supposer que le pic d'adsorption a une allure gaussienne. En KI 0,1 M, par exemple, au-delà de −0,77 V la courbe C(V) est modifiée par la réduction du solvant; on aurait, en acceptant cette hypothèse, la courbe calculée de la figure 3 *b*, et on pourrait utiliser celle-ci lors de la comparaison avec d'autres orientations cristallographiques.

(*) Séance du 1er juillet 1974.

(1) J. Clavilier, A. Hamelin et G. Valette, *Comptes rendus*, 265, Série C, 1967, p. 221.
(2) A. Hamelin et M. Sotto, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p.609.
(3) A. Hamelin et J. Lecoeur, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 36, 1971, p. 714.
(4) A. Hamelin et J.-P. Bellier, *J. Electroanal. Chem.*, 41, 1973, p. 179.
(5) A. Hamelin et P. Dechy, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1450.
(6) A. Hamelin et P. Dechy, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 33.
(7) J. Clavilier, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 191.
(8) J. P. Bellier, *Thèse 3e cycle*, Paris, 1971.
(9) D. P. Smith, *Hydrogen in metals*, Univ. of Chicago Press, 1948, p. 282.
(10) J. Lecoeur, Communication particulière.

Laboratoire d'Électrolyse,
C. N. R. S.,
1, *place Aristide-Briand,*
92190 *Meudon.*

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude de la réduction polarographique du 1-2 dinitrobenzène en solution dans le méthanol en présence de donneurs de protons.* Note (*) de MM. **Alain Guignard** et **Pierre Belin**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude expérimentale a été réalisée en présence de mélanges tampons, utilisés d'abord en excès puis à concentrations variables. Cette dernière méthode permet une meilleure détermination des $E_{1/2}$ des premières vagues, dans les milieux les plus acides.

Dans une Note précédente nous avons exposé les résultats d'une étude de la réduction polarographique du nitrobenzène en solution dans le méthanol purifié, en présence de donneurs de protons ([1]). En nous plaçant dans des conditions identiques, la même technique expérimentale vient d'être appliquée au 1-2 dinitrobenzène.

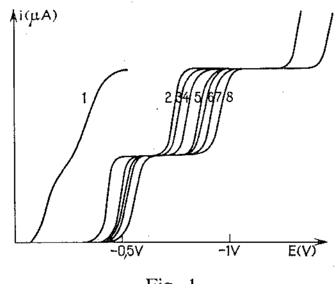


Fig. 1

Mode opératoire. — La teneur en eau du méthanol purifié est en moyenne de 0,015 M. La molarité des solutions de 1-2 dinitrobenzène a varié de 10^{-4} M à $1,2.10^{-3}$ M, selon les expériences. Dans tous les cas, la molarité du sel de fond, $Li^+ Cl^-$ est 10^{-1} M, pour les différents mélanges tampons utilisés, les valeurs du p-$CH_3 OH_2^+$ déterminées par la méthode précédemment décrite ([2]) sont les suivantes pour une concentration 10^{-2} M en tampon :

	p-$CH_3OH_2^+$		p-$CH_3OH_2^+$
Tampon perchlorique	2,30	Tampon formique	7,77
Tampon benzènesulfonique	2,50	Tampon benzoïque	8,78
Tampon nitrique	2,90	Tampon aminobenzoïque	9,80
Tampon oxalique	5,35	Tampon *o*-phtalique	10,10
Tampon dichloracétique	5,95	Tampon veronal	12,50
Tampon salicylique	7,32	Tampon phénol	13,80

Nous avons utilisé le polarographe « Tacussel » à 3 électrodes PRT 2, avec comme électrode de comparaison une électrode au calomel dont la jonction est assurée par une solution méthanolique saturée de chlorure de lithium.

Dans une première série d'expériences, nous avons étudié la modification des polarogrammes en fonction du p-$CH_3OH_2^+$, la concentration en tampon étant fixée à 10^{-2} M.

Les courbes représentées sur la figure 1 montrent que pour une concentration donnée en 1-2 dinitrobenzène et lorsque p-$CH_3OH_2^+$ est supérieur à 5, l'on observe nettement

2 vagues. Comme les valeurs des $E_{1/2}$ deviennent moins négatives lorsque l'acidité du milieu augmente, il en résulte que lorsque p-$CH_3OH_2^+ < 5$ les $E_{1/2}$ de chacune des deux vagues sont très rapprochées et l'interprétation des courbes est délicate; toutefois, nous n'avons pas obtenu de polarogrammes ne présentant qu'une vague unique, même en milieu perchlorique. La hauteur totale et les hauteurs de chacune des vagues demeurent constantes au cours de ces expériences. Les protons sont réduits à un potentiel plus négatif.

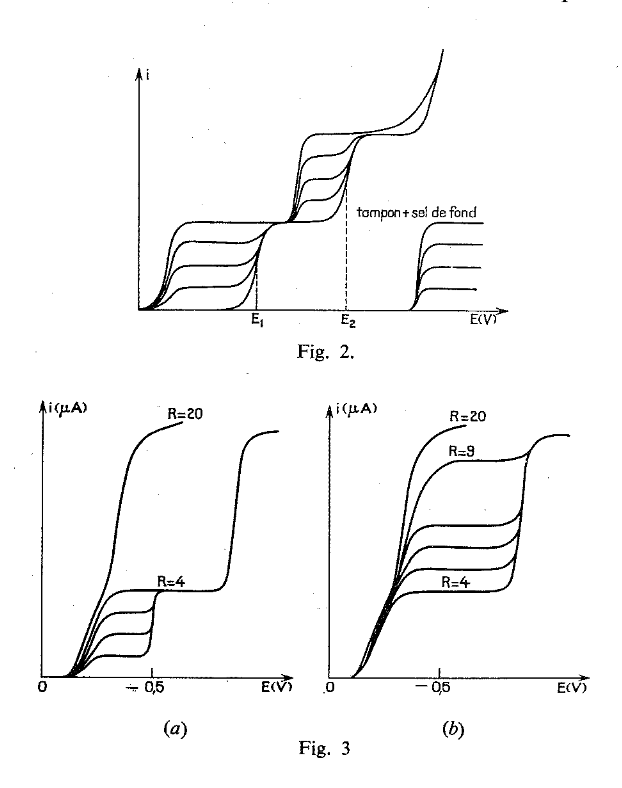


Fig. 2.

(*a*) (*b*)

Fig. 3

Une deuxième série d'expériences a permis d'aborder l'étude des modifications des polarogrammes en fonction du rapport R = concentration en tampon/concentration en 1-2 dinitrobenzène pour une concentration en 1-2 dinitrobenzène 5.10^{-4} M. Quelle que soit la nature du mélange tampon, l'évolution des polarogrammes est schématisée sur la figure 2. La courbe (*a*) ayant été obtenue en l'absence de mélange tampon, les protons du solvant assurent la réduction du 1-2 dinitrobenzène, ce qui entraîne une augmentation du p-$CH_3OH_2^+$ de la solution. Dès qu'un donneur de proton est introduit (courbe *b*) une première vague apparaît à un potentiel plus positif, qui est le même que celui précédemment déterminé dans un milieu de même acidité, en présence d'un excès de tampon, mais sa hauteur est proportionnelle à la concentration en tampon. Lorsque celle-ci n'est pas suffisante, la réduction se poursuit avec les protons du solvant, le potentiel de cette deuxième vague étant sensiblement celui de la première vague observée en milieu non tamponné; la troisième vague se confond avec la deuxième vague obtenue en milieu non tamponné. Les autres polarogrammes de la figure 2 s'interprêtent d'une manière identique.

Dans un milieu d'acidité donnée et pour une concentration en 1-2 dinitrobenzène déterminée, la hauteur de la première vague de diffusion ne devient indépendante de la concentration en tampon que lorsque la valeur du rapport R est supérieure ou égale à 4.

Par contre, dans le cas de la deuxième vague, la valeur du rapport R pour laquelle la hauteur de la vague devient indépendante de la concentration en tampon ne peut être déterminée avec précision. Dans les milieux les plus acides, on a $12 < R < 13$ et cette valeur se rapproche de 10 lorsque $p\text{-}CH_3OH_2^+$ augmente.

L'étude des courbes de la figure 2 nous a suggéré un procédé de détermination des $E_{1/2}$ de la première vague de réduction dans les milieux perchlorique, benzènesulfonique et nitrique. Il suffit en effet d'ajouter des quantités de tampon telles que $R < 4$ pour faire apparaître la vague dont on veut évaluer le $E_{1/2}$, le potentiel étant d'autant plus positif que le pK de l'acide est plus faible. Par contre ce procédé n'est plus valable pour la détermination du $E_{1/2}$ de la deuxième vague, car même en introduisant une quantité de tampon

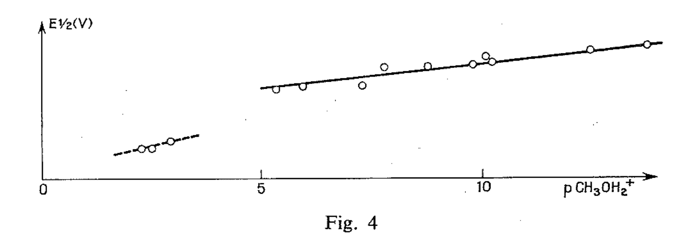


Fig. 4

telle que $R > 4$, la discrimination reste aussi difficile qu'en présence d'un grand excès, comme le montre la figure 3. Nous reviendrons dans une prochaine publication sur les problèmes que pose l'interprétation de cette deuxième vague.

Par coulométrie, nous avons déterminé, pour la première vague, un nombre d'électrons légèrement inférieur à 4, dans tout le domaine de $p\text{-}CH_3OH_2^+$ exploré. La réduction électrochimique semble donc être :

$$C_6H_4(NO_2)_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow C_6H_4(NO_2)(NHOH) + H_2O$$

Cependant la variation du $E_{1/2}$ de la première vague en fonction de $p\text{-}CH_3OH_2^+$ peuven être représentées par 2 droites concourantes à $p\text{-}CH_3OH_2^+ < 5$ la pente est 0,098 vol par unité $p\text{-}CH_3OH_2^+$ à $p\text{-}CH_3OH_2^+ > 5$ la pente est 0,021 volt par unité $p\text{-}CH_3OH_2^+$. La formation de 1-2 nitrophénylhydroxylamine protonée peut expliquer ce déplacement plus important du $E_{1/2}$ de la première vague vers les potentiels plus positifs.

(*) Séance du 8 juillet 1974.

(1) J. Paris et P. Belin, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 987.

(2) J. Paris et P. Belin, *Comptes rendus* 271, série C, 1970, p. 569 et 905.

Université François Rabelais,
Laboratoire d'Energétique chimique et électrochimique,
U. E. R. des Sciences exactes et naturelles,
Parc de Grandmont,
37200 *Tours.*

POLAROGRAPHIE. — *Comportement polarographique de nitropyridines substituées par un groupement hydroxy ou methoxy.* Note (*) de M. **Maurice Person**, Mme **Thérèse Français-Habert** et M. **Daniel Beau**, présentée par M. Georges Champetier.

L'hydroxy-2 nitro-5 pyridine, comme son isostère benzénique, se réduit en un seul stade à 6 F en milieu très acide et alcalin. L'hydroxy-3 nitro-2 pyridine et les méthoxy-2 nitro-3 et nitro-5 pyridines donnent une vague à 4 F suivie, en milieu acide, d'une vague à 2 F. L'influence de l'hétérocycle se manifeste principalement sur la vitesse de déshydratation de la forme hydroxylamine obtenue après transfert de 4 F.

De nombreux travaux ont déjà été consacrés à l'étude du comportement polarographique des nitrophénols [(1) à (5)]. Nous avons cherché à étendre ces recherches en série hétérocyclique et nous nous sommes plus particulièrement intéressés aux hydroxy et méthoxynitropyridines suivantes;

Hydroxy-2 nitro-5 pyridine. — La morphologie des polarogrammes dépend fortement de la nature et de la composition du solvant.

En solution aqueuse et en milieu très acide (pH < 1), la réduction du groupement nitré se fait en un seul stade à 6 F et conduit à l'amine correspondante. Par analogie avec le mécanisme proposé (3) pour expliquer la réduction à 6 F de l'ortho et du para nitrophénol, on peut envisager que la forme hydroxylamine obtenue après transfert de 4 F donne par déshydratation une forme quinonimine plus facilement réductible. Entre pH 1 et 6, on note un changement du mécanisme de la réaction électrochimique qui s'effectue progressivement en deux stades nettement distincts correspondant au schéma classique : 4 F (vague A_1) et 2 F (vague B, *voir* figure 1). Vers pH 6, une nouvelle vague A_2 apparaît à des potentiels plus cathodiques. En milieu plus alcalin, la hauteur des vagues A_1 et B tend vers zéro, tandis que celle de la vague A_2 croît pour atteindre une valeur légèrement inférieure à 6 F. La décroissance de la vague A_1 est en liaison étroite avec l'ionisation du groupement hydroxy : on ne la retrouve pas pour la méthoxy-2 nitro-5 pyridine. Le pK apparent déduit des données polarographiques est de 9,2; le pK mesuré par spectroscopie ultraviolette est de 7,2. La vague A_2 correspond à la réduction directe de l'anion en amine par suite d'une catalyse basique de déshydratation de l'hydroxylamine formée intermédiairement.

En milieu hydroéthanolique, les vagues A_1 et B s'observent même en milieu très acide : la déshydratation de l'hydroxylamine serait alors plus lente; par élévation de la température, la réduction tend à nouveau à s'effectuer en un seul stade à 6 F. Dans ce milieu l'évolution de la vague A_1 est profondément modifiée; sa décroissance a lieu pour des pH nettement moins basiques qu'en milieu aqueux; cette vague subsiste même en milieu très alcalin, sa hauteur est fonction de la teneur en éthanol, et tend vers une valeur limite voisine de celle correspondant à un processus à 1 F, pour une teneur en éthanol supérieure à 40 %. Cette évolution, plus caractéristique que celle observée pour le nitrophénol, est attribuable

à la formation d'un dianion radicalaire, avec ralentissement de la vitesse de protonation et inhibition partielle de la réduction par effet ψ statique. La hauteur de la vague A_2 reste inférieure à 5 F.

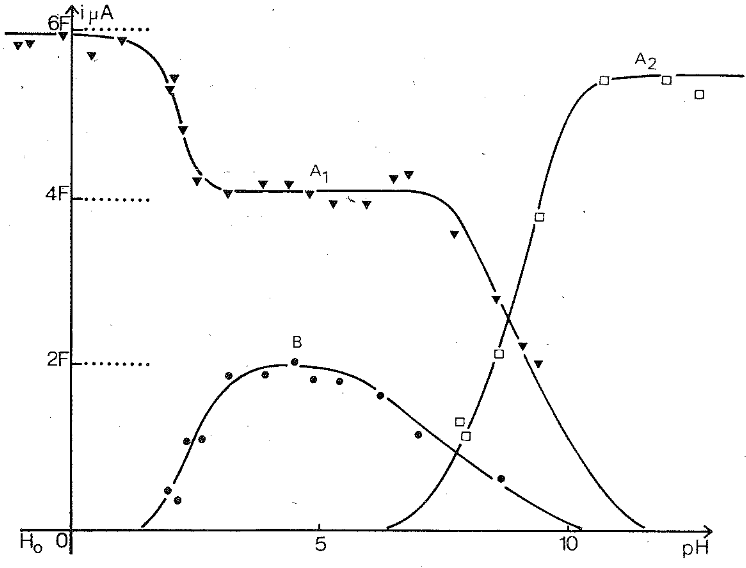


Fig. 1. — Hydroxy-2 nitro-5 pyridine, courbe $i = f(\text{pH})$.

Les résultats obtenus par coulométrie à potentiel contrôlé sont en bon accord avec les données polarographiques. L'examen des solutions en cours d'électrolyse ne permet pas de déceler l'apparition de formes intermédiaires électroactives. Cela suggère en particulier que la forme hydroxylamine se dégrade rapidement en milieu neutre.

L'étude par voltammétrie cyclique confirme les mécanismes envisagés; aux vitesses lentes, on peut observer l'oxydation de la forme amine, tandis que si le balayage est plus rapide, on obtient un système reversible correspondant au couple nitroso/hydroxylamine.

Méthoxy-2 *nitro*-5 *pyridine*. — Les polarogrammes montrent, à tous les pH, une vague de réduction à 4 F, qui est suivie, en milieu acide, d'une vague à 2 F. Les résultats coulométriques à potentiel contrôlé sont également voisins de 4 F. En milieu alcalin on observe, sur les polarogrammes tracés en cours d'électrolyse, la vague de la forme hydroxylamine qui évolue sans donner de nouvelle forme électroactive.

Le comportement de la méthoxy-2 nitro-5 pyridine diffère donc sensiblement de celui du *p*-méthoxynitrobenzène qui se réduit à 6 F en milieu acide et alcalin par suite d'une catalyse acido-basique d'élimination d'une molécule de méthanol à partir de la méthoxyphénylhydroxylamine formée après transfert de 4 F ([6]).

Hydroxy-3 *nitro*-2 *pyridine*. — La réduction polarographique se fait, dans toute la zone des pH en un premier stade à 4 F, suivi en milieu acide et neutre, d'un second stade à 2 F, tandis que l'*o*-nitrophénol se réduit directement à 6 F en milieu très acide et alcalin.

Les résultats obtenus par coulométrie sont en bon accord avec les résultats polarographiques sauf en milieu neutre. Dans ce cas, une électrolyse à un potentiel correspondant au palier de la première vague conduit à une valeur coulométrique voisine de 5 F. L'étude

polarographique des solutions partiellement électrolysées montre la présence, en quantité très faible, d'une entité plus facilement réductible que le dépolarisant et qui n'est pas l'hydroxy-3 nitroso-2 pyridine. A aucun pH, on n'observe la scission de la vague à 4 F attribuable à l'ionisation du groupement hydroxy (pK = 5,4).

Méthoxy-2 nitro-3 pyridine. — Le comportement de ce composé est tout à fait comparable à celui de l'hydroxy-3 nitro-2 pyridine et ne présente aucune particularité attribuable à l'élimination d'une molécule de méthanol à partir de la méthoxy-2 hydroxylamino-3 pyridine formée après transfert de 4 F.

En conclusion, on peut remarquer que les différences observées dans le comportement polarographique des hydroxy et méthoxynitropyridines d'une part et des *o*- et *p*-nitrophénols et anisols d'autre part, sont attribuables à un ralentissement, en série pyridinique, de l'élimination d'une molécule d'eau ou de méthanol à partir de l'hydroxylamine formée intermédiairement.

(*) Séance du 1er juillet 1974.

(1) M. Astle et W. Mc Connell, *J. Amer. Chem. Soc.*, 65, 1943, p. 35.
(2) J. Pearson, *Trans. Faraday Soc.*, 44, 1948, p. 692.
(3) D. Stočesova, *Coll. Czechoslov. Chem. Comm.*, 14, 1949, p. 615.
(4) J. Page, J. Smith et J. Waller, *J. Phys. Colloid. Chem.*, 53, 1949, p. 545.
(5) R. S. Phadke et R. S. Subrahmanya, *Proc. Ind. Acad. Sci.*, 64 A, 1966, p. 376.
(6) A. Darchen et Ph. Boudeville, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 3809.

Laboratoire de Chimie analytique et appliquée,
Faculté des Sciences
21000 *Dijon.*

MÉTALLOGRAPHIE. — *Absorption de l'hydrogène par l'austénite instable d'un alliage Fe-Ni-C.* Note (*) de M. **Aziz Abdelhadi**, Mme **Ludmilla Hyspecka**, MM. **Jacques Galland**, **Pierre Azou** et **Paul Bastien**, Membre de l'Académie.

La quantité d'hydrogène absorbée au cours d'une électrolyse par des alliages Fe-Ni-C martensitiques et austénitiques passe par un maximum fonction du rapport surface-volume de l'électrode étudiée. L'absorption de l'hydrogène dans l'austénite déclenche un phénomène de maclage conduisant, pour des concentrations en ce gaz suffisantes, à la formation d'une martensite d'écrouissage superficielle pouvant se fissurer au cours d'une désorption ultérieure de l'hydrogène.

1. Introduction. — Étant donné la très faible valeur de leur coefficient de diffusion de l'hydrogène à l'ambiante et le grand nombre de sites interstitiels disponibles, les structures austénitiques ont longtemps été considérées comme peu sensibles à l'action fragilisante de l'hydrogène ([1]). Cependant, des études récentes ont pu mettre en évidence une fragilisation de l'austénite par l'hydrogène [([2]) à ([9])]. Cette fragilisation, qui demeure toujours très inférieure à celle de la martensite, ne serait pas seulement due à la présence de l'hydrogène réticulaire mais aussi à un changement de structure dont nous nous proposons d'entreprendre l'étude.

2. Méthodes expérimentales. — La technique utilisée consiste à introduire de l'hydrogène par chargement cathodique à l'ambiante, dans un alliage Fe-23,5 % Ni-0,4 % C de structure initialement austénitique. Cette structure est obtenue par un traitement thermique conventionnel consistant en deux austénitisations successives à 1 050°C pendant 2 h, avec trempes intermédiaire et finale dans l'eau. Dans ces conditions, on obtient des dimensions moyennes du grain de l'austénite de l'ordre de 0,09 à 0,125 mm. Le point M_s de cet alliage se situe à — 40°C. Pour comparer le comportement de l'austénite à celui de la martensite, nous avons, dans certains cas, effectué une trempe finale à — 196°C, ce qui conduit à une structure contenant 95 % de martensite.

Après polissage électrolytique, le chargement cathodique est effectué par méthode intensiostatique (20 mA/cm^2), dans une solution aqueuse de HCl (1 M) + N_2H_4 (0,1 M) additionnée ou non d'un poison tel que CS_2 (1 g/l) servant de catalyseur d'hydrogénation.

Nous intéressant à l'influence de la géométrie de l'éprouvette devant être chargée en hydrogène ([10]), nous avons utilisé deux types d'échantillons cylindriques permettant de réaliser une électrolyse soit sur la section droite d'un cylindre de diamètre 11 mm et hauteur 5 mm, soit sur la surface latérale d'un cylindre de 3 mm de diamètre et 10 mm de hauteur. Ces conditions ont pour but de bien mettre en évidence l'influence du rapport surface/volume du métal sur les conditions d'hydrogénation. Étant donné les faibles valeurs du coefficient de diffusion de l'hydrogène dans la martensite et surtout dans l'austénite, il en résulte, dans nos conditions expérimentales, une hydrogénation hétérogène plus ou moins importante du métal.

Après chargement cathodique, le métal est soumis : soit afin d'évaluer la quantité de phase martensitique formée, à un contrôle magnétique, suivi d'un examen de la structure au microscope ou d'une étude aux rayons X, soit au dosage de la quantité d'hydrogène désorbé par extraction sous vide à 600°.

3. Résultats. — 3 *a*. *Quantités d'hydrogène*. — Quel que soit le type de structure, austénitique ou martensitique, la variation de la quantité d'hydrogène désorbé en fonction du temps évolue de la même façon en présentant un maximum fonction de la structure du métal, de la géométrie de l'éprouvette et des conditions d'électrolyse (*fig.* 1). Dans le cas de la martensite le maximum est atteint pour une durée de chargement plus courte que dans celui de l'austénite (comparaison des courbes 1 et 2). Pour une même structure, la concentration la plus élevée en hydrogène correspond au cas où le rapport surface de chargement/volume de l'échantillon est le plus important et l'emporte sur l'effet du poison : on obtient ainsi des teneurs plus élevées en hydrogène, pour une même durée de de chargement dans le cas 3 (sans poison, grand rapport surface/volume) vis-à-vis du cas 1 (avec poison, faible rapport surface/volume).

Pour des durées de chargement suffisamment longues, il apparaît un phénomène de rétrodiffusion qui se traduit, en fonction du temps, par une concentration en hydrogène progressivement décroissante; elle semble tendre vers une valeur limite relativement faible ($5 \text{ cm}^3/100$ g) indépendante de la structure (comparaison des courbes 1 et 2) et, par conséquent, essentiellement fonction de la concentration superficielle. Dans nos conditions expérimentales relatives à ces longues durées de chargement, les états de saturation du métal en hydrogène ne sont pas réalisés puisque, sur la courbe 3, nous n'atteignons pas de valeur asymptotique.

Le décalage que présentent les courbes 1 et 2 au cours de la phase de chargement provient de la différence importante des caractéristiques de localisation et de diffusion de l'hydrogène pour les deux états structuraux α et γ. Dans l'austénite, les possibilités de localisation de l'hydrogène étant très nombreuses, dès les premiers instants de l'électrolyse la quantité absorbée doit être relativement importante, mais comme le coefficient de diffusion est très faible à l'ambiante, la quantité totale n'augmente que lentement en fonction de la durée d'électrolyse.

3 *b*. *Morphologie*. — Dans le cas de la pénétration de l'hydrogène dans l'austénite, la localisation hétérogène de celui-ci au sein du réseau cristallin crée dans une zone superficielle de quelques dizaines de microns un état macroscopique de contraintes hydrostatiques qui conduisent d'une part à la formation de petites cavités sensiblement sphériques dans la zone de fortes concentrations en hydrogène que l'on pourrait assimiler à un microcloquage, et d'autre part à la transformation de la phase austénitique superficielle en une phase martensitique facilement détectable par magnétisme, métallographie ou aux rayons X (*fig.* 2).

L'étude aux rayons X montre effectivement l'apparition de raies caractéristiques de la structure cubique centrée légèrement tétragonale, de paramètre $a_\alpha = 2{,}85$ Å. Leur intensité reste faible, compte tenu de la quantité d'austénite transformée.

On peut également observer à l'interface martensite-austénite un certain nombre de cavités vraisemblablement due à l'accumulation de l'hydrogène dans ces régions. Ces cavités sont bien souvent à l'origine des fissures (*fig.* 2).

Un réseau complexe de fissures superficielles, non observable immédiatement après chargement à la surface de l'échantillon (*fig.* 3), semble au cours du vieillissement déboucher à la surface sur un système de lignes de glissement (*fig.* 4) donnant du relief à la surface. La détermination de l'orientation cristallographique préférentielle des fissures n'est pas encore achevée, néanmoins elle pourrait être en étroite relation avec celle de l'austénite

Fig. 1 — Variation de la quantité d'hydrogène désorbé en fonction du temps de chargement pour l'alliage Fe-Ni-C

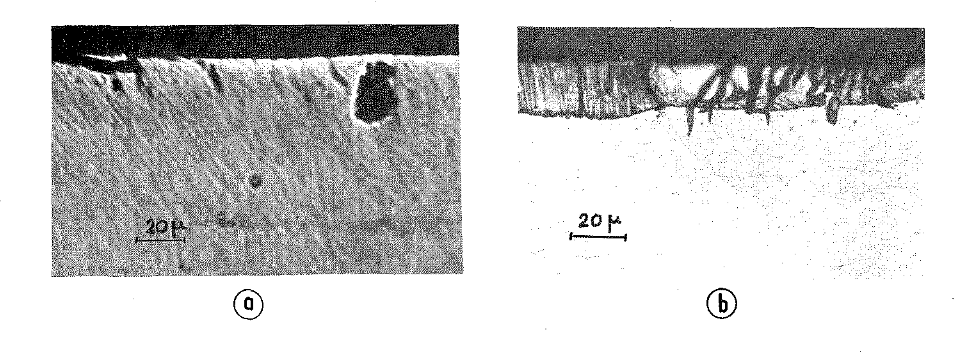


Fig. 2 — Examen en coupe sans (a) ou avec (b) attaque métallographique Fe-Ni-C (γ chargée sévèrement en H) — Apparition de cavités superficielles provoquées par H. Propagation des fissures.

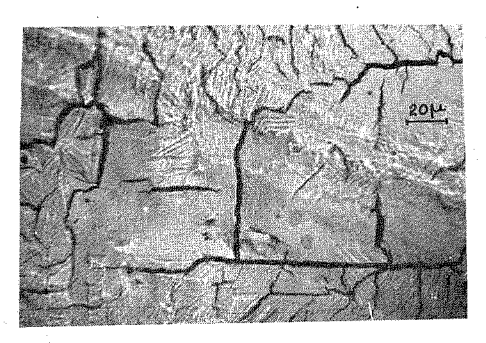


Fig. 3 – Examen de la face mise en contact avec la solution d'électrolyse. (Fe, Ni, C, γ chargée chargée sévèrement en H) – Réseau complexe de fissures.

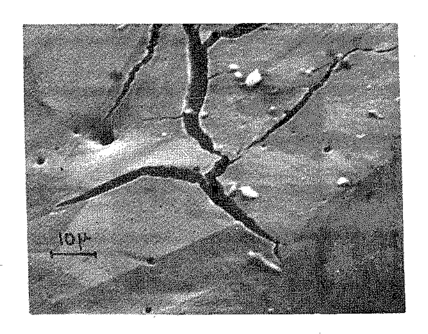


Fig. 4 – Mêmes conditions que Fig. 3 fissure et marche de glissement

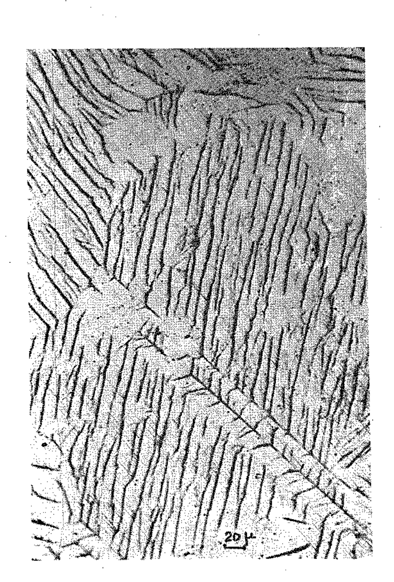


Fig. 5 – Mêmes conditions que Fig. 3 après polissage (10μ en profondeur). Orientation cristallographique préférentielle de fissures.

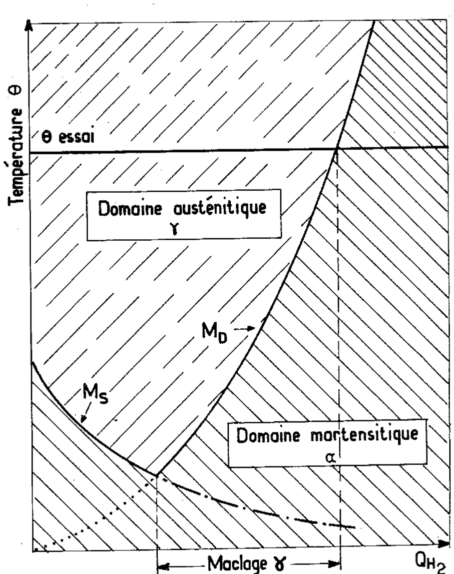


Fig. 6 – Domaines d'équilibre des structures α et γ en fonction de la teneur en H.

initiale (*fig.* 5). En profondeur, ces fissures semblent se propager parallèlement et s'arrêtent sur les grains de l'austénite adjacents à la martensite formée (*fig.* 2).

Nous avons déjà observé que, dans une structure mixte 50 % austénite-50 % martensite de trempe, l'hydrogène conduit à la formation de fissures qui se présentent uniquement dans la martensite. Ceci résulte de la répartition hétérogène de l'hydrogène entre les phases α et γ du métal et de la susceptibilité de la martensite à la fissuration qui est plus grande que celle de l'austénite. Au niveau de l'anisotropie de la maille du cristal α, cela conduit à une décohésion ultérieure suivant des directions cristallographiques privilégiées.

4. Interprétation des résultats. — Cette étude confirme l'hypothèse que nous avons émise d'une concentration maximale en hydrogène apparaissant lors du chargement cathodique en milieu acide, non pas sur la surface proprement dite, mais à une distance moyenne d'environ 20 μ dans l'épiderme d'après l'étude métallographique (*fig.* 2).

Pour expliquer la formation et la propagation des fissures, nous pensons qu'un arrangement des dislocations sous l'effet d'une concentration suffisante en hydrogène dans l'épiderme permet l'initiation et la propagation de celles-ci. Compte tenu de la grande différence existant entre les coefficients de diffusion de l'hydrogène dans les deux structures contiguës, la martensite, riche en hydrogène et en dislocations, désorbe la première et très rapidement son hydrogène. De ce fait, elle se trouve dans un état de contraintes de tensions résiduelles très importantes provenant de l'austénite hydrogénée sous jacente et n'ayant pas une grande capacité de déformation, elle se fissure. Ceci peut expliquer la fragilisation apparente du métal initialement entièrement austénitique.

Une présence abondante de macles mises en évidence sur la surface par un système de bandes en relief, épaisses et parallèles, a été aussi décelée au microscope (*fig.* 5) avant la formation de la martensite. En effet, (*fig.* 6), au début de l'hydrogénation, l'effet stabilisateur de l'hydrogène abaisse la température M_S ([11]). Par contre, une concentration suffisante en hydrogène déclenche le maclage de l'austénite. Ce phénomène de déformation plastique fait augmenter la température M_D, à partir de laquelle peut se former de la martensite d'écrouissage qui, pour une concentration convenable en hydrogène, c'est-à-dire également un maclage suffisant, permet au point M_D de dépasser la température d'essai, ce qui déclenche alors la transformation martensitique dans la zone affectée par le maclage (*fig.* 3 et 4).

Ces constatations permettent donc de penser qu'un fort gradient de concentration en hydrogène s'établit dans la structure austénitique au cours de l'électrolyse en milieu acide en présence de poison. Une forte concentration de contraintes créées par apport continu d'hydrogène apparaît dans une mince couche superficielle du métal et entraîne des déformations locales capables d'engendrer, par un processus de cisaillement, des modifications structurales responsables de la fragilisation de l'austénite par l'hydrogène. Le métal semble ainsi constitué de deux phases très différentes entre elles : l'une riche en hydrogène et très fragile et qui est localisée dans les couches les plus externes du matériau, l'autre, pauvre en hydrogène et très plastique et qui s'étend au cœur du métal.

Pour conclure, on peut émettre l'hypothèse que la martensite formée au cours du chargement cathodique est due non pas à la présence d'hydrogène interstitiel qui aurait plutôt tendance à stabiliser l'austénite en diminuant la température M_S, mais à la déformation plastique résultante de l'austénite qui conduit à la formation de martensite d'écrouissage

par suite de l'augmentation de la température M_D. Une désorption ultérieure de l'hydrogène dans la martensite superficielle ainsi formée, déclenche une fissuration de celle-ci par relaxation des contraintes engendrées par la présence de l'hydrogène.

(*) Séance du 8 juillet 1974.

(1) R. L. Mills et J. F. Edeskuty, *Chem. Eng. Prog.*, 52, 1956, p. 477.
(2) R. B. Benson, R. K. Dann et L. W. Roberts, *Trans. Metal Soc. A. I. M. E.*, 39, n° 242, 1968, p. 2199.
(3) M. L. Holzworth, *Corrosion*, 25, 1969, p. 107.
(4) M. Smialowski, *Mécanique-Électricité*, 52, n° 229, 1969, p. 23.
(5) R. Lagneborg, *J. I. S. I.*, 207, 1969, p. 363.
(6) R. A. Oriani, *Acta Metal.*, 18, 1970, p. 147.
(7) J. Burke, M. L. Mehta et R. Naryan, *Congrès international sur l'hydrogène dans les métaux*, Paris, 1972, p. 149-158.
(8) M. F. Mc Guire, R. F. Heheman, A. R. Troiano, *Congrès international sur l'hydrogène dans les métaux*, Paris, 1972, p. 325.
(9) N. N. Engel et J. E. Johnston, *Congrès international sur l'hydrogène dans les métaux*, Paris, 1972 p. 67-70.
(10) J. Galland, P. Azou et P. Bastien, *Colloque sur l'hydrogène dans les métaux*; Valduc, septembre 1967, p. 191-192.
(11) A. Abdelhadi, L. Hyspecka, J. Galland, P. Azou et P. Bastien, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 183.

Institut de Recherches VZKG,
Ostrava,
Tchécoslovaquie;
Centre de Recherche
de l'École centrale des Arts et Manufactures,
Grande Voie des Vignes,
92290 *Chatenay-Malabry.*

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude statistique d'un alliage binaire liquide formant un composé défini* (Ag-Al à 900°C) [1]. Note (*) de MM. **Alain Cartier** et **Jean Barriol**, Correspondant de l'Académie des Sciences.

Un modèle théorique est proposé pour l'étude des alliages binaires liquides à courbe d'enthalpie de mélange dissymétrique. Une application numérique est donnée pour un alliage formant un composé défini : Ag-Al à 900°C.

Nous avions proposé dans une Note précédente [2] un modèle pour l'étude des alliages liquides binaires utilisant le formalisme des probabilités conditionnelles. Les développements de cette méthode [3] ont montré que les résultats obtenus dans le cas d'alliages à courbe d'enthalpie de mélange symétrique étaient proches de ceux obtenus par le traitement en moyenne du voisinage d'un groupe de sites [4] mais que le modèle ne permettait pas le traitement des alliages à courbe d'enthalpie de mélange dissymétrique, du moins sous la forme proposée.

Une publication de Bhatia et Hargrove [5], confirmant nos hypothèses concernant la formation de groupements privilégiés à stœchiométrie définie au sein du liquide nous a conduit à construire le modèle dont nous proposons ici la résolution dans le cas simple d'un groupe de deux sites.

CALCUL SUR UN ALLIAGE FORMANT UN COMPOSÉ A_3 B. — Nous avons choisi l'étude de l'alliage Ag-Al à 900°C dont nous savons qu'il a tendance à former le composé Ag_3 Al [5c]. Nous supposons que l'énergie de liaison d'une paire Ag-Al engagée dans un groupement Ag_3Al est différente de celle d'une paire Ag-Al libre. Dans la suite de cet exposé nous désignerons Ag par A et Al par B.

Soit $\varepsilon^0_{AB} = -k\,T \operatorname{Log} \zeta^0_{AB}$ l'énergie de la paire libre et $c\,\varepsilon^0_{AB} = -k\,T\,c \operatorname{Log} \zeta^0_{AB}$ l'énergie de la paire liée.

Si nous considérons le groupe de deux sites les possibilités d'occupation de ces deux sites sont au nombre de 3. Les deux sites peuvent en effet être occupés par deux atomes A, deux atomes B ou un atome A et un atome B. Dans cette dernière éventualité la paire A-B formée peut être indépendante ou faire partie d'un groupement A_3 B. La figure 1 permet de rendre compte de ces possibilités.

La paire A-B appartient à un groupement A_3 B si x et y ou u et v sont occupés par des atomes A. Soit p_0 la probabilité pour que x et y soient occupés par des atomes A, la probabilité p pour que la paire AB appartienne à A_3 B se calcule ainsi :

x et y	u et v	
2 A	≠ 2 A	$p_0(1-p_0)$
≠ 2 A	2 A	$p_0(1-p_0)$
2 A	2 A	p_0^2

et

$$p \simeq p_0^2 + 2\,p_0(1-p_0) = p_0(2-p_0),$$

en première approximation nous poserons p_0 égal à θ_A^2 et $p = \theta_A^2(2-\theta_A^2)$ où θ_A désigne la fraction molaire du constituant A.

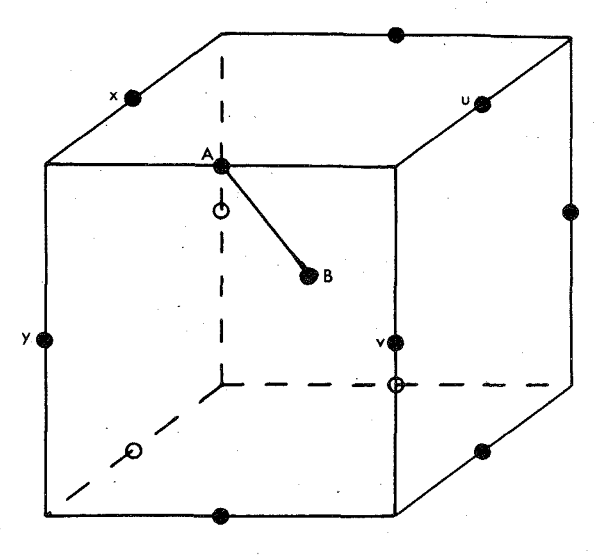


Fig. 1

L'énergie ε_{AB} de la paire AB sera donc

$$\varepsilon_{AB} = \varepsilon^0_{AB}(1-p+pc) = \varepsilon^0_{AB}[1+p(c-1)].$$

Nous posons

$$1+\gamma = \frac{\zeta_{AA}\zeta_{BB}}{\zeta^2_{AB}}.$$

Nous pouvons alors écrire :

$$\begin{aligned} 1+\gamma &= \frac{\zeta_{AA}\zeta_{BB}}{\zeta^{02}_{AB}\zeta^{02p(c-1)}_{AB}} = (1+\gamma_0)\zeta^{02p(1-c)}_{AB} \\ &= (1+\gamma_0)(1-2p(c-1)\operatorname{Log}\zeta^0_{AB}) \\ &= 1+\gamma_0-2p(c-1)(1+\gamma_0)\operatorname{Log}\zeta^0_{AB}. \end{aligned}$$

Nous identifions alors γ à

$$\gamma = \gamma_0 - 2p(c-1)(1+\gamma_0)\operatorname{Log}\zeta^0_{AB} = \gamma_0 - \delta p.$$

L'énergie libre de mélange Δm F s'écrit alors [6] :

$$\Delta m\,\mathrm{F} = (\Delta m\,\mathrm{F})^0 - \mathrm{N}k\mathrm{T}\int \frac{z\,\delta p}{2}(1-2\theta_B)\,d\theta_B,$$

où $(\Delta m\,\mathrm{F})^0$ désigne l'énergie libre de mélange qui existerait si l'énergie d'une paire AB était indépendante de son appartenance à un groupement A_3 B, et où z est le nombre de premiers voisins d'un site donné ($z = 12$ pour une structure *c. f. c.*).

En négligeant le terme quadratique nous pouvons écrire :

$$(\Delta m\,\mathrm{F})^0 = \mathrm{N}k\mathrm{T}(\theta_A\operatorname{Log}\theta_A + \theta_B\operatorname{Log}\theta_B) + \mathrm{N}w\theta_A\theta_B,$$

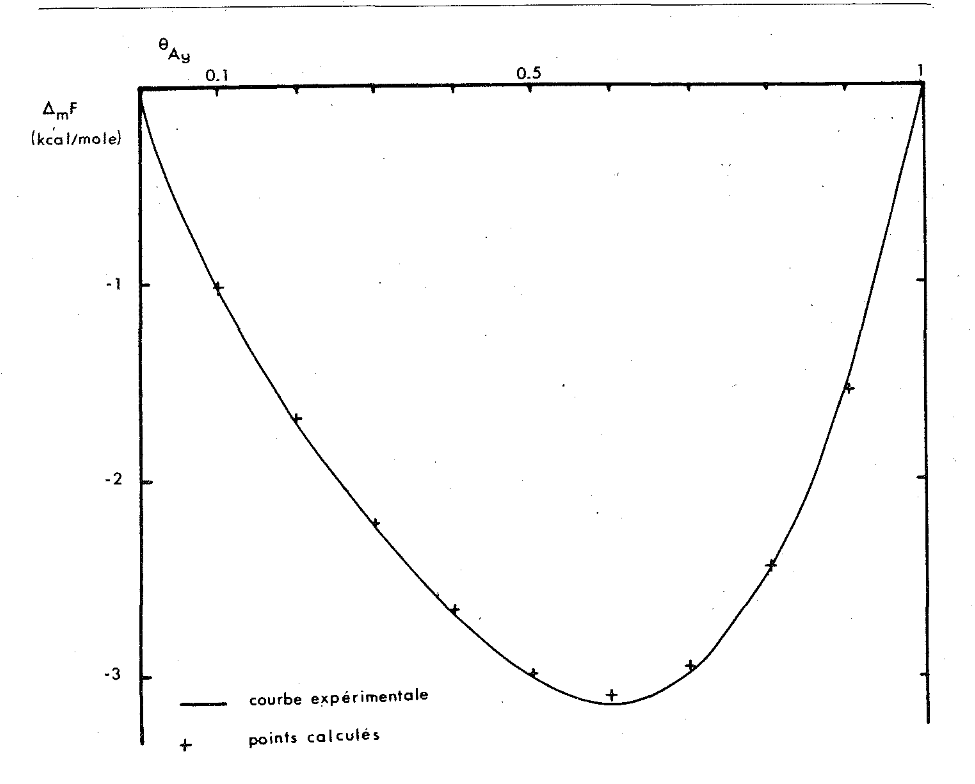


Fig. 2

dans laquelle w est l'énergie de Hildebrand :

$$z\left(\varepsilon_{AB}^{0}-\frac{\varepsilon_{AA}+\varepsilon_{BB}}{2}\right).$$

CALCUL DE L'INTÉGRALE $\int p\,(1-2\,\theta_B)\,d\theta_B$:

$$\int p\,(1-2\,\theta_B)\,d\theta_B=\int\theta_A^2(2-\theta_A^2)(1-2\,\theta_A)\,d\theta_A$$

$$=\theta_A^3\left(\frac{2}{3}-\theta_A-\frac{\theta_A^2}{5}+\frac{\theta_A^3}{6}\right)+\text{Cte}.$$

Cette intégrale doit s'annuler pour $\theta_A=0$ et $\theta_A=1$.

En prenant la constante nulle, la première condition est satisfaite, mais non la seconde, ce qui est vraisemblablement lié au caractère approché de l'hypothèse $p_0=\theta_A^2$. C'est pourquoi nous introduisons empiriquement un terme correctif k dans l'expression du facteur de θ_A^3, de manière à ce que ce facteur s'annule pour $\theta_A=1$. Ce terme k est égal à 1/5 et l'intégrale devient alors égale à

$$\theta_A^3\left(\frac{2}{3}-\theta_A-\frac{\theta_A^2}{5}+\frac{\theta_A^3}{3}+\frac{1}{5}\right).$$

Après remplacement de θ_A par $1-\theta_B$, Δm F s'écrit :

$$\Delta m\,F = N\,k\,T(\theta_A \operatorname{Log}\theta_A + \theta_B \operatorname{Log}\theta_B) + N\,w\,\theta_A\,\theta_B - \frac{N\,z\,k\,T\,\delta}{5}\theta_A^3\,\theta_B\left(1+2\,\theta_B-\frac{5}{6}\theta_B^2\right),$$

or

$$\delta = 2(c-1)\operatorname{Log}\zeta_{AB}^0 = -\frac{2\,\Delta w}{z\,k\,T},$$

où Δw désigne la variation d'énergie de paire entre une paire AB libre et une paire AB contenue dans un groupe A_3 B :

$$\Delta m\,F = N\,k\,T(\theta_A \operatorname{Log}\theta_A + \theta_B \operatorname{Log}\theta_B) + N\,w\,\theta_A\,\theta_B + \frac{2}{5}N\,\Delta w\,\theta_A^3\,\theta_B\left(1+2\,\theta_B-\frac{5}{6}\theta_B^2\right).$$

Application du modèle a l'alliage Ag-Al a 900°C. — Le système résolu pour les neuf valeurs de θ_A comprises entre 0,1 et 0,9 conduit à la solution moyenne

$$N\,\Delta w = -15\,153\ \text{cal/mole},$$

$$N\,w = -2\,708\ \text{cal/mole}.$$

Si à partir de ces valeurs moyennes on recalcule Δm F pour chaque valeur de la concentration on obtient les résultats suivants :

θ_A	$\Delta m\,F_{exp}$ (cal/mole) (7)	$\Delta m\,F_{calc}$ (cal/mole)
0,1	−1 006	−1 018
0,2	−1 695	−1 687
0,3	−2 253	−2 238
0,4	−2 692	−2 671
0,5	−3 003	−2 982
0,6	−3 140	−3 102
0,7	−2 997	−2 960
0,8	−2 456	−2 456
0,9	−1 490	−1 553

$$\frac{1}{9}\sqrt{\sum\left(\frac{\Delta m\,F_{calc}-\Delta m\,F_{exp}}{\Delta m\,F_{exp}}\right)^2} = 0{,}0054.$$

Conclusion. — Cette valeur de l'écart type, compte tenu des approximations qui ont été faites tout au long du calcul est très acceptable et il ne fait aucun doute qu'en généralisant le modèle au groupe de quatre sites disposés en tétraèdre, on obtiendra une bonne représentation des alliages à courbe d'enthalpie de mélange dissymétrique.

Nous remarquons enfin que la méthode exposée prévoit une énergie d'interaction entre un atome et son entourage, dépendant non linéairement de la composition moyenne de l'alliage, résultat qui peut être rapproché des hypothèses faites par Mathieu, Bonnier et coll. dans le modèle de l'« atome entouré » (8) pour interpréter également le comportement des alliages.

(*) Séance du 15 juillet 1974.

(1) Ce travail couvre en partie la thèse de A. Cartier.

(2) A. Cartier et J. Barriol, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 387.

(3) A. Cartier et J. Barriol, *J. Chim. Phys.* 70, 1973, p. 1702.

(4) A. Cartier, J. L. Greffe et J. Barriol, *Rev. Chim. min.*, 9, 1972, p. 669.

(5) (*a*) A. B. Bhatia et W. H. Hargrove, *Lett. Nuovo Cim.*, 8, 1973, p. 1025; (*b*) A. B. Bhatia, W. H. Hargrove et D. E. Thornton, *Phys. Rev.*, B 9, 1974, p. 435; (*c*) A. B. Bhatia et W. H. Hargrove (non publié).

(6) J. Barriol et J. L. Rivail, *Eléments de mécanique statistique en interactions fortes*, Masson, Paris (à paraître, septembre 1974).

(7) T. C. Wilder et J. F. Elliot, *J. Electr. Soc.*, 107, 1960, p. 628.

(8) J. C. Mathieu, F. Durand et E. Bonnier, *J. Chim. Phys.*, 11-12, 1965, p. 1289.

Laboratoire de Chimie théorique,
Équipe de Recherche associée au C. N. R. S. n° 22
Interactions moléculaires,
Case officielle n° 140,
54037 *Nancy-Cedex.*

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Préparations et propriétés physicochimiques d'alcools polyallyliques stéréoréguliers.* Note (*) de MM. **Hervé Girard** et **Pierre Monjol**, présentée par M. Georges Champetier.

La préparation d'alcools polyallyliques stéréoréguliers a été réalisée par réduction des polyacrylates de méthyle stéréoréguliers.

Deux types de réaction ont été utilisés pour la préparation de l'alcool polyallylique : polymérisation du monomère lui-même et réduction de dérivés polyacryliques. La polymérisation longtemps jugée impossible, a cependant été réalisée par différents chercheurs [(1) à (4)]. Pour la réduction, le dérivé acrylique le plus souvent employé est le polyacrylate de méthyle; plusieurs méthodes ont été mises en œuvre [(5), (6), (7)], toutes utilisent $AlLiH_4$ comme agent réducteur et ne diffèrent réellement que dans la deuxième étape de la réaction lors de l'hydrolyse de l'excès d'hydrure. Il s'avère en effet très difficile de séparer l'alcool polyallylique des impuretés minérales insolubles résultant de cette hydrolyse.

Nous avons voulu pour notre part préparer des alcools polyallyliques stéréoréguliers à partir des polyacrylates de méthyle stéréoréguliers dont nous disposions [(8), (9)].

Nous avons dans un premier temps essayé d'utiliser la méthode décrite par Houel (5) mais sans succès, sinon pour un polymère atactique, Nous avons finalement adopté une méthode dérivant de celle décrite par Cohen et coll. (6) et tenant compte des différences de solubilité et de comportement réactionnel présentées par les polymères selon leur tacticité.

Les échantillons de polyacrylates de méthyle stéréoréguliers sont préparés, ainsi qu'on l'a indiqué, (9), à partir d'acides polyacryliques stéréoréguliers par méthylation dans le benzène par le diazométhane. Après lyophilisation, on dissout 1 g de polyacrylate de méthyle atactique dans 10 ml de N-méthylmorpholine; 15 et 35 ml de solvant sont respectivement nécessaires pour des polymères syndiotactiques et isotactiques. Cette solution de polymère est ajoutée goutte à goutte, sous atmosphère d'azote, à une suspension de 0,5 g de $AlLiH_4$ dans 20 ml de N-méthylmorpholine préalablement portée au reflux et agitée vigoureusement. L'addition dure environ 15 mn. On laisse ensuite la réaction se poursuivre, toujours au reflux et avec agitation, pendant 2 h. L'homogénisation du milieu doit se réaliser pendant ce temps, mais il faut éventuellement intervenir pour éviter des prises en masse locales.

On procède alors à l'hydrolyse en ajoutant goutte à goutte une solution de 3 g de tartrate double de sodium et de potassium dans 10 ml d'eau; on complexe ainsi les ions métalliques et l'on précipite ainsi un solide blanc hydraté tandis que le polymère réduit demeure dissous dans le mélange eau-N-méthylmorpholine. Pendant cette opération, l'agitation doit rester très énergique. La filtration qui suit doit être effectuée sur un verre fritté très fin (n° 5). Le polymère brut est finalement recueilli à l'état solide après évaporation du filtrat sous vide au bain-marie.

La purification des alcools polyalliques ainsi obtenus est réalisée par redissolutions et reprécipitations répetées. On dissout le polymère dans un mélange de 90 parties de

méthanol et de 10 parties d'eau. Les quantités de mélange solvant sont fonction de la solubilité du polymère et donc de sa tacticité : 10 ml suffisent pour un échantillon atactique alors que 15 et 20 ml sont respectivement nécessaires pour les échantillons syndiotactique et isotactique. Si après dissolution, il subsiste un résidu insoluble blanchâtre, on le sépare sur verre fritté n° 4. Le polymère est reprécipité de sa solution dans vingt fois son volume d'acétone puis filtré et séché sous vide. Il faut renouveller 8 à 10 fois ce cycle de manipulations pour obtenir un produit solide blanc dont l'analyse élémentaire est satisfaisante (à moins de 1 %) et ne décèle pas d'imbrulé inorganique.

Ces alcools polyallyliques présentent la même stéréorégularité que les polyacrylates de méthyle dont ils dérivent. Les résultats de résonance magnétique nucléaire protonique (250 MHz) que nous publions par ailleurs [10] en donnent l'assurance. Ces spectres sont ceux des polyalcools deutériés ($[-CH_2-\underset{\displaystyle CD_2OH}{\underset{|}{CH}}]_n$) polymères que l'on prépare de la manière indiquée ci-dessus mais avec $AlLiD_4$.

Les spectres infrarouges de ces polymères ont été réalisés par la méthode des reflexions multiples, le pastillage avec KBr s'étant avéré impratiquable avec les échantillons stéréoréguliers. Vers 3 300 et 1 030 cm^{-1} on rencontre pour tous les polymères des absorptions importantes caractéristiques des groupements OH et CH_2OH. Quelques bandes se révèlent d'autant plus intenses que la configuration est isotactique (1 120 cm^{-1}) ou syndiotactique (930 cm^{-1}).

L'étude cristallographique est en cours.

(*) Séance du 1er juillet 1974.

(1) K. Singer, *Peintures Pigments et Vernis*, 34, 1958, p. 547 et 35, 1959, p. 8.
(2) F. Boyer Kawenoki, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1959, p. 624.
(3) S. A. Dolmatov, *Kinetika i Kataliz*, 7, 1966, p. 214.
(4) V. P. Zubov, M. B. Lachinov, V. B. Golubev, V. F. Kulikova, V. A. Kabanov, L. S. Polak et V. A. Kargin, *J. Polym. Sci.*, C, (23), 1968, p. 147.
(5) B. Houel, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2488.
(6) R. C. Schulz et P. Elzer, *Makromol. Chem.*, 42, 1961, p. 205.
(7) H. L. Cohen, D. G. Borden et L. M. Minsk, *J. Org. Chem.*, 26, 1961, p. 1270.
(8) P. Monjol et G. Champetier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 1302.
(9) P. Monjol, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 1308.
(10) P. Monjol, *Comptes rendus*, 279, série C, 1974, p.

Laboratoire de Chimie macromoléculaire associé au C. N. R. S.,
École Supérieure de Physique et Chimie industrielles de Paris,
10, rue Vauquelin,
75005 Paris

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Étude de la solvatation des condensats mélamine-formol par chromatographie par perméation de gel.* Note (*) de MM. **Bernard Feurer** et **Albert Gourdenne**, présentée par M. Georges Champetier.

La solvatation par le N,N-diméthylformamide des dérivés méthylolés de la mélamine est mise en évidence par chromatographie par perméation de gel (GPC). La sélectivité de ce phénomène permet la séparation de molécules de même taille, mais de configuration différente.

L'analyse chromatographique par perméation de gel des condensats de la mélamine (M) et du formol (F) n'a suscité que peu d'intérêt de la part des auteurs, en raison de la faible solubilité de tels produits dans les solvants organiques ([1]). Toutefois, elle devient possible après éthérification des fonctions méthylol [([2]), ([3])].

Dans le cadre du présent travail, l'analyse chromatographique des résines mélamine-formol (FM) a été effectuée en choisissant comme éluant le N, N-diméthylformamide (DMF), solvant dans lequel elles sont entièrement solubles.

SYNTHÈSE. — Les résines FM ont été préparées en solution aqueuse, dans les conditions expérimentales suivantes : le pH était égal à 8, la température à 95°C et le rapport molaire initial F/M à 1,8.

La synthèse des molécules modèles, dérivée des méthodes usuelles [([4]), ([5])], a permis d'obtenir, à pH 8 et à dissolution des composants, les espèces di-, tri- et hexaméthylolées de la mélamine, respectivement pour des rapports F/M égaux à 2, 3 et 6.

L'éthérification des fonctions alcool a été effectuée par action directe du méthanol, en milieu acide, sur les composés méthylolés ([4]).

ANALYSE CHROMATOGRAPHIQUE. — Le chromatographe utilisé (type « WATERS » modèle GPC 200) était équipé d'une série de huit colonnes (« Poragel » : 60, 60, 250, 500 Å; « Styragel » : $1{,}0.10^3$, $1{,}0.10^4$, $2{,}5.10^4$, $6{,}5.10^4$ Å). Le solvant était le DMF; la température du four était égale à 50°C et le débit de solvant à 1 ml/mn. Les valeurs des volumes d'élution Ve sont exprimées en incréments de 4,68 ml (tops).

La calibration de l'appareil, réalisée à l'aide de standards de polystyrène et de courtes molécules organiques, a permis de tracer les courbes d'étalonnage classiques :

$$\overline{M}_p = f(V_e), \qquad \overline{M}(\text{Å}) = f(V_e)$$

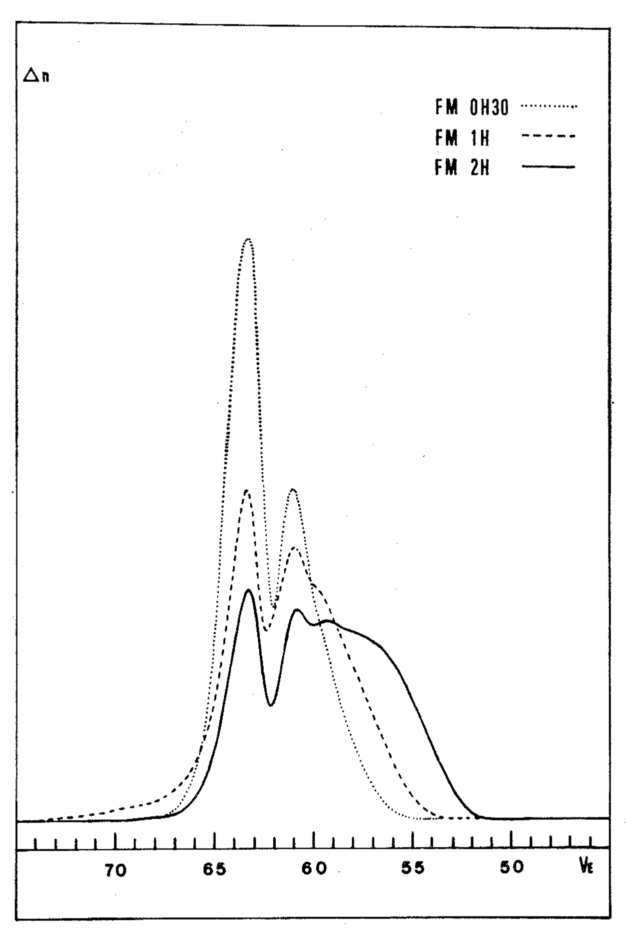
et

$$(\eta)\overline{M}_p = f(V_e) \qquad [\text{loi universelle de Benoit}]\ (^6).$$

Préalablement à leur élution, les condensats ont été concentrés par lyophilisation.

a. Élution des molécules modèles. — Les valeurs des volumes d'élution de la mélamine et de ses dérivés méthylolés sont présentées dans le tableau. Ces valeurs, comparées à celles de molécules de taille voisine, telles que l'éthylbenzène et le diphényléthane, sont anormalement faibles et correspondent à des volumes hydrodynamiques supérieurs à ceux que laisse prévoir la taille des espèces (exemple : la taille réelle de la mélamine est 9,0 Å et sa taille apparente, déterminée à partir de la courbe d'étalonnage en polystyrène, est

100 Å). Cette situation est due à la solvatation par le DMF des fonctions amine et aussi des fonctions méthylol. En effet, la méthylation des groupements méthylol conduit à des volumes d'élution plus élevés, donc à des volumes hydrodynamiques apparents inférieurs, bien que la taille réelle des molécules ait été accrue. Cette variation est d'autant plus



Chromatogrammes des résines mélamine-formol.

FM OH 30, FM 1 H et FM 2 H correspondent à des résines obtenues pour des temps de réaction de 0 h 30 mn, 1 h et 2 h.

intense que le nombre de fonctions méthylées est plus grand (64,5 tops pour le dérivé méthylé de la triméthylol mélamine, et 65,4 pour celui de l'hexaméthylol mélamine).

D'autre part, la taille apparente du dérivé méthylé de l'hexaméthylol mélamine, encore très importante (80 Å), traduit une solvatation du cycle triazinique lui-même.

Quant à l'espèce monométhylolée, dont le volume d'élution doit être compris entre 63,6 (mélamine) et 63,2 (diméthylol mélamine), elle n'a pas été isolée dans les conditions expérimentales de préparation des molécules modèles.

b. Élution des résines mélamine-formol (FM). — Les chromatogrammes des résines FM ont l'allure caractéristique présentée dans la figure. Ils se composent essentiellement de deux pics bien définis (V_e = 63,3 et 61,0) dont l'intensité décroît aux taux de conversion plus élevés.

TABLEAU

Volumes d'élution des molécules modèles

Molécule	Masse moléculaire	Taille (Å)	V_e (tops)
Mélamine	126	9,0	63,6
Diméthylol mélamine (2 isomères)	186	11,2-13,4	63,2
Triméthylol mélamine (2 isomères)	216	13,4	63,0
Hexaméthylol mélamine	306	13,4	62,6
Éthylbenzène	106	9,5	85,6
Diphényléthane	182	13,8	81,9

Les valeurs des volumes d'élution des molécules modèles ont permis l'identification des espèces séparées :

— Pic avec maximum à V_e = 63,3.

Compte tenu de la valeur du rapport F/M égale à 1,8, il correspond à l'élution d'un mélange de mono- et diméthylol mélamine.

— Pic avec maximum à V_e = 61,0.

Il s'agit d'espèces dont la taille apparente moyenne est 175 Å. D'autre part, les protons des ponts éther $-CH_2OCH_2-$ n'ont pu être mis en évidence par l'analyse RMN des résines FM. En effet, le calcul prévoit, pour ces protons et ceux des fonctions méthylol $-CH_2OH$, des déplacements chimiques très voisins. De ce fait, les protons des ponts éther sont masqués par ceux, plus nombreux, des méthylols, comme dans le cas des résines phénol-formol [(7), (8)] ou urée-formol (9). Ceci est confirmé par les valeurs expérimentales identiques des déplacements chimiques des protons méthylène des fonctions $-CH_2OH$ et $-CH_2OCH_3$ (5 à 5,5 τ).

Par contre, les ponts méthylène $-CH_2-$ (6,7 τ) difficilement décelables dans les résines FM OH30 et FM 1H, apparaissent de façon très nette dans FM 2H. Ils sont produits par la transformation des enchaînements $-CH_2OCH_2-$ en $-CH_2-$, que favorisent les températures élevées (10).

Ainsi, l'existence de ponts éther ou méthylène dans les résines FM, et la valeur de la taille apparente moyenne correspondant au maximum V_e = 61,0 (175 Å au lieu de 108 Å pour le maximum V_e = 63,3), permettent d'attribuer ce maximum à des espèces comportant deux noyaux triaziniques liés par des ponts éther ou méthylène.

Outre ces deux pics principaux, plus ou moins intenses suivant le degré d'avancement de la condensation, les chromatogrammes des résines FM comportent souvent des masses moléculaires plus élevées (FM 2H), correspondant à des espèces comprenant au moins trois noyaux triaziniques.

(*) Séance du 8 juillet 1974.

(1) J. W. ALDERSLEY, V. M. R. BERTRAM, G. R. HARPER et B. P. STARK, *Brit. Polym. J.*, 1, 1969, p. 101.

(2) D. G. ANDERSON, D. A. NETZEL et D. J. TESSARI, *J. Appl. Polym. Sci.*, 14, 1970, p. 3021.

(3) D. BRAUN et V. LEGRADIC, *Angew. Makromol. Chem.*, 25, 1972, p. 193.

(4) A. GAMS, G. WIDMER et W. FISCH, *Helv. Chim. Acta*, 24, 1941, p. 302 E.

(5) J. K. DIXON, N. T. WOODBERRY et G. W. COSTA, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 1947, p. 599.

(6) B. FEURER, M. RICHARD et A. GOURDENNE, 4e *Colloque de Chromatographie par perméation de gel*, Lyon, mars 1974.

(7) J. C. WOODBREY, H. P. HIGGINBOTTOM et H. M. CULBERTSON, *J. Polym. Sci.*, A, 3, 1965, p. 1079.

(8) E. R. WAGNER et R. J. GREFF, *J. Polym. Sci.*, A-1, 9, 1971, p. 2193.

(9) S. M. KAMBANIS et R. C. VASISHTH, *J. Appl. Polym. Sci.*, 15, 1971, p. 1911.

(10) G. WIDMER, *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Interscience, New York, 2, 1965, p. 1.

Laboratoire de Physicochimie des hauts Polymères,
École Nationale Supérieure de Chimie de Toulouse,
118, *route de Narbonne,*
31077 *Toulouse-Cedex.*

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Échangeur carboxylate. Réaction d'échange avec un ion compensateur bivalent.* Note (*) de MM. **Bernard Auclair, André Kergreiss** et **Michel Guillou**, présentée par M. Georges Champetier.

L'association de l'ion bivalent Ba^{2+} avec un échangeur carboxylate faiblement dissocié est étudiée. Pour chacun des degrés de liberté possibles de l'ion compensateur, une relation liant le pH de la solution à la masse de l'échangeur a été établie. Les résultats expérimentaux montrent que l'ion baryum est faiblement lié aux groupes fonctionnels dissociés.

La nature de l'association d'un cation bivalent avec un polyélectrolyte anionique est encore souvent discutée. Dans le cas de l'ion cuivrique et des alcalinos terreux, certains auteurs [(1), (2), (3)] préconisent la formation de complexes, toutefois pour les alcalinos terreux d'autres auteurs [(3), (4)] estiment que l'association est de nature électrostatique. Dans ce travail nous nous proposons d'étudier la nature de la liaison entre l'ion Ba^{2+} et un échangeur carboxylate faiblement dissocié.

ÉTUDE DE LA RÉACTION D'ÉCHANGE. — Considérons un échantillon d'échangeur carboxylate caractérisé par sa masse m et sa capacité d'échange C_E. Cet échantillon conditionné sous forme acide est immergé dans une solution d'électrolyte bivalent A^{2-}, M^{2+} de concentration Co et de volume V. Il se produit la réaction d'échange suivante :

$$M^{2+}+2\overline{H^+} \rightleftarrows \overline{M^{2+}}+2H^+ \qquad \text{avec} \quad K_s=\left(\frac{|H^+|}{|\overline{H^+}|}\right)^2 \frac{|\overline{M^{2+}}|}{|M^{2+}|}.$$

Les ions compensateurs M^{2+} qui ont pénétré dans l'échangeur se répartissent de façon homogène sous l'action des gradients de concentration et des forces de répulsion électrostatiques. La réaction d'échange étant peu importante, les différents sites formés par les ions M^{2+} sont indépendants les uns des autres.

Les ions M^{2+} contenus dans l'échangeur peuvent être :

1° Libres.

2° Faiblement liés aux groupes fonctionnels.

3° Complexés.

Dans les deux derniers cas, les acidités concernées par l'introduction d'un ion compensateur M^{2+} sont nécessairement proches l'une de l'autre pour que des forces puissent s'exercer entre l'ion bivalent et les anions résultants de la dissociation des groupes acides.

Deux mécanismes peuvent être envisagés :

(*a*) *Groupes fonctionnels indépendants.* — Si les deux acidités appartiennent à des chaînes macromoléculaires différentes ou si le nombre d'atomes les séparant est suffisamment grand elles seront indépendantes l'une de l'autre et les groupes fonctionnels se comportent comme des monoacides.

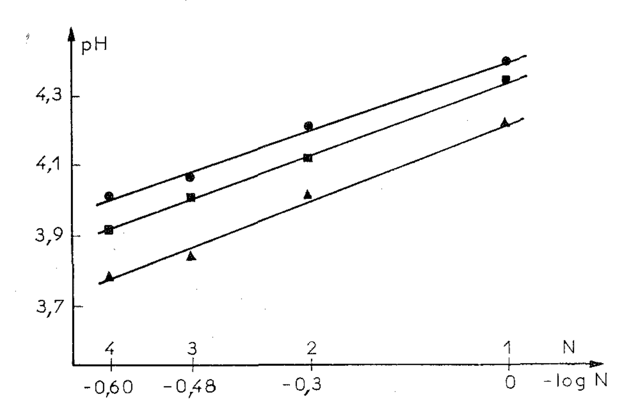
$$K_a=\frac{|\overline{R^-}|.|\overline{H^+}|}{|\overline{RH}|}, \qquad K_c=\frac{|\overline{R_2M}|}{|\overline{R^-}|^2.|\overline{M^{2+}}|}.$$

(*b*) *Groupes fonctionnels liés.* — Les deux acidités concernées par l'introduction du cation compensateur M^{2+} sont voisines et appartiennent à une même chaîne.

Les groupes fonctionnels se comportent comme des diacides.

$$K_a = \frac{|\overline{R^-}|.|\overline{H^+}|^2}{|\overline{RH_2}|}, \qquad K_c = \frac{|\overline{RM}|}{|\overline{R^{2-}}|.|\overline{M^{2+}}|}.$$

MISE EN ÉQUATION DE LA RÉACTION D'ÉCHANGE. — L'échange d'ions étant peu important la concentration en groupes fonctionnels non dissociés est constante ainsi que la concentration Co de la solution d'électrolyte.



pH en fonction de log N.
(●) M_1 pente = 0,53; (■) M_2 pente = 0,53; (▲) M_3 pente = 0,52.

Le nombre de protons présents dans la solution est égal à la moitié du nombre d'ions compensateurs qui ont pénétré dans l'échangeur, de plus les acidités sont faibles, nous pouvons donc négliger la concentration en protons $|\overline{H^+}|$ devant celle en ions compensateurs $|\overline{M^{2+}}|$.

1° L'ion compensateur est libre :

$$K_a^2 K_s = \left(\frac{|\overline{R^-}|}{|\overline{RH}|}\right)^2 |H^+|^2 \frac{|\overline{M^{2+}}|}{|M^{2+}|} \qquad \text{avec} \quad |\overline{R^-}| = 2|\overline{M^{2+}}| = \frac{|H^+|V}{\bar{v}},$$

v représente le volume de solution contenue dans l'échangeur, celui-ci étant homogène et le degré de dissociation faible, $\bar{v}$ est proportionnel à la masse m de l'échantillon. L'équation précédente se réduit à l'expression

$$\text{(1)} \qquad \text{pH} = K_1 - \frac{3}{5}\log m.$$

2° *L'ion compensateur est faiblement lié.* — (*a*) *Les groupes fonctionnels sont indépendants.* — Le système d'équations est le même que précédemment, on obtient la même relation (1).

(*b*) *Les groupes fonctionnels sont liés :*

$$K_a K_s = \frac{|\overline{R^{2-}}|}{|\overline{RH_2}|} |H^+|^2 \frac{|\overline{M^{2+}}|}{|M^{2+}|} \qquad \text{avec} \quad |\overline{R^{2-}}| = |\overline{M^{2+}}| = \frac{|H^+|V}{2\bar{v}}.$$

Soit :

(2)
$$pH = K_2 - \frac{1}{2} \log m.$$

3° *L'ion compensateur est complexé.* — (*a*) *Les groupes fonctionnels sont indépendants :*

$$K_a^2 K_c K_s = \frac{|\overline{R_2M}|}{|\overline{RH^2}|} \frac{|M^+|^2}{|M^{2+}|} \qquad \text{avec} \quad |\overline{R_2M}| = \frac{|H^+|V}{2\bar{v}}.$$

Soit :

(3)
$$pH = K_3 - \frac{1}{3} \log m.$$

(*b*) *Les groupes fonctionnels sont liés :*

$$K_a K_c K_s = \frac{|\overline{RM}|}{|\overline{RH_2}|} \frac{|H_+|^2}{|M^{2+}|} \qquad \text{avec} \quad |\overline{RM}| = \frac{|H^+|V}{2\bar{v}}.$$

Soit :

(4)
$$pH = K_4 - \frac{1}{3} \log m.$$

Résultats expérimentaux. — Les mesures ont été effectuées sur des membranes échangeuses d'ions en polyalcool vinylique greffé par de l'acide acrylique.

Nous disposons de trois types de membranes de capacité d'échange voisines et de taux de pontage différents ([5]).

Une série de dix échantillons est découpée à l'emporte-pièce dans chacune des membranes. Dans un même volume de chlorure de baryum 10^{-2} molaire on immerge un certain nombre d'échantillons conditionnés sous forme acide. Les échantillons ayant sensiblement des masses identiques nous avons représenté sur la figure les pH mesurés à l'équilibre en fonction du nombre d'échantillons N présents dans la solution.

La confrontation des pentes des courbes obtenues avec les pentes théoriques montre que l'équation (2) rend le mieux compte du phénomène observé. Les équations (3) et (4) relatives à la complexation de l'ion baryum s'écartent le plus des résultats expérimentaux. Compte tenu des approximations que nous avons faites, nous pouvons conclure que l'ion Ba^{2+} est faiblement lié aux groupes fonctionnels de l'échangeur.

(*) Séance du 5 juin 1974.

([1]) KOTLIAR et MORAWETZ, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 3692.
([2]) GREGOR, LUTTINGER et LOEBL, *J. Phys. Chem.*, 59, 1955, p. 34.
([3]) WALL et GILL, *J. Phys. Chem.*, 58, 1954, p. 1128.
([4]) M. RINAUDO et M. MILAS, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 1170.
([5]) B. AUCLAIR, A. KERGREIS et M. GUILLOU, *Comptes rendus*, 279, série C, 1974, p. 323.

Laboratoire d'Énergétique
et d'Électrochimie des matériaux,
Université de Paris - Val-de-Marne,
avenue du Général-de-Gaulle,
94000 *Créteil*
et

Laboratoire de Génie chimique,
Institut Universitaire de Technologie,
Université de Dakar,
B. P. n° 5085,
Dakar Fann, Sénégal.

CHIMIE MINÉRALE. — *Substitution partielle du molybdène par le tungstène dans les molybdites lanthanidiques cubiques de type* $P\,n\,3\,n$. Note (*) de M. **Philippe-Henri Hubert**, présentée par M. Georges Champetier.

Il est possible de substituer une partie du molybdène VI par du tungstène VI dans les molybdites lanthanidiques $Ln_5Mo_3O_{16}$ et $Ln_7Mo_4O_{22}$. La proportion maximale de W^{VI} que l'on peut introduire sans altérer le réseau cubique $P\,n\,3\,n$ est notablement plus importante pour les composés du cérium, praséodyme et néodyme que pour ceux du lanthane et du samarium. Pour ceux des lanthanides compris entre l'europium et le terbium, la difficulté de susbstitution s'accroît graduellement et il semble que le réseau cubique se complique même avec de faibles taux de substitution pour le terbium. L'étude thermomagnétique des composés du lanthane montre l'absence de W^{V}.

Dans une publication antérieure ([1]) nous avions signalé l'existence de molybdites cubiques $Ln_5Mo_3O_{16}$ de groupe spatial $P\,n\,3\,n$. Nous avons reconnu depuis que si cette formule est valable pour les premiers lanthanides (La, Ce, Pr, Nd, Sm) il convient de la modifier légèrement pour les trois suivants (Eu, Gd, Tb) et d'adopter comme le suggère Faurié ([2]) la formule $Ln_7Mo_4O_{22}$. Il existerait d'ailleurs un certain domaine d'homogénéité entre les deux compositions ([3]). Nous avions aussi évoqué la possibilité de préparer des molybdites mixtes contenant du tungstène et du molybdène en remplaçant dans le molybdite cubique $Ce_5Mo_3O_{16}$, un Mo^{VI} par un W^{VI}; nous n'avions alors pu réussir à remplacer les deux Mo^{VI} que contient ce molybdite par deux W^{VI}. La présente Note expose les résultats que nous avons obtenus dans une étude plus complète de ce problème étendu aux éléments du lanthane au terbium.

Préparation des oxydes mixtes substitués. — Le bioxyde WO_2 a été préparé par réduction de l'anhydride WO_3, entre 800 et 850°C, par un mélange d'hydrogène et de vapeur d'eau (40-50 % H_2O) dans un tube de laboratoire en silice.

Les molybdites mixtes ont été obtenus en chauffant sous vide secondaire dynamique en nacelle bien couverte le mélange approprié d'oxydes à des températures variant de 1 000 à 1 600°C et pendant des durées de 30 mn à 1 h. La température doit être d'autant plus élevée que l'on désire une substitution plus importante. Si, d'une façon générale, on pouvait considérer que x dans le composé $Ln_5Mo_{3-x}W_xO_{16}$ varie de 0 à 3, on pourrait écrire la formule de préparation générale suivante :

$$\frac{5}{2}\left[Ln_2O_3+\frac{3-x}{3}MoO_3+\frac{x}{3}WO_3+\frac{3-x}{15}MoO_2+\frac{x}{15}WO_2\right] \rightarrow Ln_5Mo_{3-x}W_xO_{16}.$$

En fait nous avons réalisé nos mélanges appropriés d'oxydes de la façon suivante selon les valeurs de x recherchées :

$$\left\{\begin{array}{l} 0 \leqq x \leqq \frac{1}{2}: \\ \frac{5}{2}\left[Ln_2O_3+MoO_3+\frac{1-2x}{5}MoO_2+\frac{2x}{5}WO_2\right] \rightarrow Ln_5Mo_{3-x}W_xO_{16}, \end{array}\right.$$

$$\left\{\begin{array}{l} 0 \leqq x \leqq 2{,}5: \\ \frac{5}{2}\left[Ln_2O_3+\frac{5-2x}{5}MoO_3+\frac{2x}{5}WO_3+\frac{1}{5}MoO_2\right] \rightarrow Ln_5Mo_{3-x}W_xO_{16}, \end{array}\right.$$

$$\left\{\begin{array}{l} 0{,}5 \leqq x \leqq 3 : \\ \dfrac{5}{2}\left[Ln_2O_3 + \dfrac{6-2x}{5} MoO_3 + \dfrac{2x-1}{5} WO_3 + \dfrac{1}{5} WO_2\right] \rightarrow Ln_5Mo_{3-x}W_xO_{16}, \end{array}\right.$$

$$\left\{\begin{array}{l} 2{,}5 \leqq x \leqq 3 : \\ \dfrac{5}{2}\left[Ln_2O_3 + WO_3 + \dfrac{6-2x}{5} MoO_2 + \dfrac{2x-5}{5} WO_2\right] \rightarrow Ln_5Mo_{3-x}W_xO_{16}. \end{array}\right.$$

On utilise des équations similaires pour réaliser des substitutions dans le composé $Ln_7Mo_4O_{22}$.

Résultats. — 1. *Composés du* Ce, Pr, Nd (obtenus à 1 400°C). — Pour ces solutions solides, on constate que la valeur de x peut évoluer jusqu'au voisinage de 3/2. La structure P n 3 n est bien conservée sauf pour la valeur limite $x = 3/2$, où il se produit un dédoublement très faible de la première raie d'intensité maximale. L'augmentation du paramètre est des plus faibles.

Au-delà de $x = 3/2$, la structure est brusquement bouleversée et nous ne pouvons savoir s'il s'agit d'un mélange de molybdites-tungstates ou si la substitution se poursuit dans une autre structure de faible symétrie (multiplicité des raies et complexité des spectres).

2. *Composés du* Sm, Eu, Gd, Tb (obtenus à 1 550°C). — Avec ces lanthanides, la substitution est beaucoup plus difficile à réaliser. Il faut chauffer plus haut ou plus longtemps. Les produits fondent ou se frittent et après refroidissement sont durs et difficiles à pulvériser.

(*a*) Pour le samarium, x peut atteindre des valeurs voisines de 1 ($Sm_5Mo_2WO_{16}$), limite difficile à dépasser. Notons aussi que l'oxydation de ce mixte cubique à 300°C à l'air n'apporte pas de changement de structure comme nous l'avons déjà observé pour l'oxydation de $Nd_5Mo_3O_{16}$: le paramètre seul varie faiblement.

(*b*) Dans le cas des composés de Eu et Gd où nous avons adopté la formule $Ln_7Mo_4O_{22}$, la valeur maximale de x est égale à 1 ($Ln_7Mo_3WO_{22}$).

(*c*) Enfin dans le molybdite $Tb_7Mo_4O_{22}$ dont la structure cubique est déjà difficile à obtenir très pure, nous n'avons pu substituer qu'une fraction encore plus faible de Mo par W ($x < 1/2$) avec évolution de la structure. Au-delà de $x = 1/2$, le spectre se modifie profondément.

3. *Composés du lanthane.* — Les composés du lanthane se différencient nettement de ceux du cérium, du praséodyme et du néodyme. L'équilibre de la réaction est plus long à obtenir et la substitution est moins importante.

(*a*) Les produits obtenus ont la structure P n 3 n pour x atteignant presque 1/2 ($La_5Mo_{2,5}W_{0,5}O_{16}$).

(*b*) Pour $1/2 \leqq x \leqq 1$, à haute température (1 500°C environ), quelques raies supplémentaires très faibles en général viennent s'ajouter sur le spectre P n 3 n comme si la réaction restait inachevée ou qu'il se produise une légère décomposition. Le paramètre augmente toutefois très légèrement et cela nous fait penser que la substitution se poursuit effectivement. Au-delà de $x = 1{,}25$ la phase cubique commence à disparaître et le spectre se complique, ce qui distingue nettement le lanthane de ses trois autres voisins immédiats (Ce, Pr, Nd).

(c) L'analyse thermomagnétique a été effectuée sur les deux composés $La_5Mo_{2,75}W_{0,25}O_{16}$ et $La_5Mo_2WO_{16}$; dans les deux cas la constante de Curie expérimentale est plus élevée que celle du composé non substitué $La_5Mo_3O_{16}$ alors qu'elle devrait être plus faible si le tungstène avait contribué au paramagnétisme en prenant le degré d'oxydation V. Cette observation nous confirme donc dans l'hypothèse initiale que c'est Mo^{VI} qui a été partiellement substitué par W^{VI}.

CONCLUSION. — Nos résultats démontrent qu'il est possible de remplacer dans les composés de structure cubique $P\,n\,3\,n$, $Ln_5Mo_2^{VI}Mo^{V}O_{16}$ ou $Ln_7Mo_3^{VI}Mo^{V}O_{22}$ une partie seulement du Mo^{VI}, mais pas la totalité, par du W^{VI}. La proportion de Mo^{VI} remplaçable ne suit pas une loi régulière en fonction de la dimension de l'ion lanthanidique. Relativement faible $[W^{VI}/(Mo^{VI}+W^{VI}) = 1/2]$ pour les composés du lanthane, cette proportion devient importante (3/4) et relativement facile pour les composés des trois lanthanides (Ce, Pr, Nd) pour redevenir égale à 1/2 pour le samarium, puis de plus en plus faible et difficile pour les composés des trois derniers (1/3 pour Eu et Gd et moins de 1/6 pour Tb). En outre, il faut noter que le paramètre des molybdites substitués est très légèrement supérieur à celui des molybdites exempts de tungstène.

Nous nous proposons de montrer, dans une prochaine publication, que dans ces molybdites de structure $P\,n\,3\,n$, il est possible de substituer en grande partie, au Mo^{V} cette fois, des éléments tels que Nb^{V} ou Ta^{V} sans altérer la structure.

(*) Séance du 1er juillet 1974.

(1) Ph.-H. HUBERT, *Thèse d'état*, Lyon, 1973, p. 139.
(2) J. P. FAURIÉ, *Thèse d'état*, Clermont-Ferrand, 1970.
(3) F. RESTITUITO et J. P. FAURIÉ, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 783.

Université Claude-Bernard Lyon I,
Chaire de Chimie minérale,
43, *boulevard du* 11-*Novembre*-1918,
69621 *Villeurbanne.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *C-arabinosylation de la vitexine : synthèse de la* C-α-L-*arabinopyrannosyl*-6 C-β-D-*glucopyrannosyl*-8 *apigénine*. Note (*) de M[lles] **Marie-Claire Biol, Marie-Louise Bouillant, Ghislaine Planche** et M. **Jean Chopin**, présentée par M. Georges Champetier.

La C-α-L-arabinopyrannosyl-6 C-β-D-glucopyrannosyl-8 apigénine a été synthétisée par C-arabinosylation de la vitexine par le β-bromotriacétyl-2.3.4 L-arabinopyrannose et identifiée avec une di-C-glycosylflavone naturelle.

Nous avons précédemment réalisé la C-glucosylation ([1]), la C-xylosylation ([2]) et la C-rhamnosylation ([3]) en 6 de la vitexine (I) et identifié les produits obtenus respectivement aux vicénine-2 et vicénine-1 de *Vitex lucens* ([4]) et à l'isoviolanthine, dérivée de la violanthine de *Viola tricolor* ([5]). Il était donc intéressant d'entreprendre la C-arabinosylation de la vitexine afin de comparer les propriétés du produit obtenu avec celles des précédents et avec celles d'autres di-C-glycosyl-6.8 apigénines naturelles de structure encore indéterminée.

(I) R_1 = H, R_2 = β-D-glucopyrannosyl;
(II) R_1 = β-D-glucopyrannosyl, R_2 = H;
(III) R_1 = α-L-arabinopyrannosyl, R_2 = H;
(IV) R_1 = α-L-arabinopyrannosyl, R_2 = β-D-glucopyrannosyl;
(V) R_1 = β-D-xylopyrannosyl, R_2 = β-D-glucopyrannosyl;
(VI) R_1 = R_2 = β-D-glucopyrannosyl;
(VII) R_1 = α-L-rhamnopyrannosyl, R_2 = β-D-glucopyrannosyl.

Nous avons condensé le β-bromotriacétyl-2.3.4 L-arabinopyrannose (17 g; 50 mmol) sur la vitexine (1 g; 2,32 mmol) dans le méthanol (100 cm^3) en présence de méthylate de lithium (62,4 mmol) à température ordinaire. Le précipité jaune formé est séparé, repris dans 100 cm^3 de MeOH-HCl 4 N (1 : 1) et la solution est portée au reflux pendant 45 mn, pour hydrolyser les O-arabinosides sans isomériser appréciablement la C-arabinosylvitexine, puis concentrée sous vide. Le précipité apparu est séparé par filtration. La chromatographie bidimensionnelle sur papier dans AcOH (15 %) et BAW (4 : 1 : 5) montre la présence, dans le précipité comme dans le filtrat, d'une tache sombre en ultraviolet dont les R*f* correspondent à une structure de diglycoside, nettement séparée de la tache principale due à la vitexine, mais accompagnée de taches jaunes en ultraviolet dues à des produits de dégradation.

Le filtrat est extrait au butanol et, après lavage à l'eau et évaporation à sec, l'extrait butanolique est chromatographié sur une colonne de polyamide (2 × 54 cm) qui est éluée

successivement par l'eau, MeOH (20 %) et MeOH (50 %), avec contrôle des fractions par spectrophotométrie ultraviolette et par chromatographie sur couches minces de gel de silice ou de cellulose. L'arabinosylvitexine apparaît en tête, accompagnée d'un produit de fluorescence jaune migrant plus lentement sur papier dans AcOH (15 %). Les fractions correspondantes sont réunies et chromatographiées sur papier « Whatman » 1 dans AcOH (5 %). La bande supérieure est éluée par MeOH (50 %) et le produit est purifié par passage sur une petite colonne de polyamide, puis cristallisé dans MeOH (50 %).

Les cristaux jaune pâle obtenus (5 mg) se décomposent vers 220°. Le spectre ultraviolet : λ_{max} 272 et 335 nm (MeOH), est déplacé par NaOAc : 281, 301 (inflexion) et 385 nm, par $AlCl_3$: 280, 306, 350 et 385 nm, et par NaOMe : 282, 333 et 401 nm. Les hydroxyles phénoliques en 7, 5 et 4′ sont donc libres ([6]) et ce produit ne peut être qu'une di-C-glycosylapigénine puisqu'il ne libère aucun sucre par hydrolyse acide.

Le spectre infrarouge (KBr) présente dans la région comprise entre 4 000 et 1 150 cm^{-1} une grande similitude avec ceux des C-glycosyl-6 vitexines précédemment synthétisées, mais s'en différencie nettement dans la région comprise entre 1 150 et 950 cm^{-1}, caractéristique de la partie glucidique de ces molécules.

Le spectre de masse (« Varian MAT » – CH 5) présente les mêmes pics principaux que celui de la C-xylosylvitexine. Le schéma de fragmentation est caractéristique d'une di-C-glycosyl-6.8 apigénine ([7]) : pic moléculaire (M = 564) absent, pic de base *m/e* 295 (ion dibenzylique) ([5]), pics $M-H_2O$ (6 %), $M-2\,H_2O$ (10 %), $M-3\,H_2O$ (30 %), $M-4\,H_2O$ (27 %), $M-5\,H_2O$ (15 %) et $M-6\,H_2O$ (25 %).

Le spectre de masse du dérivé perméthylé (« AEI » MS 902) présente le schéma de fragmentation caractéristique ([8]) d'une perméthyl C-pentopyrannosyl-6 C-hexopyrannosyl-8 apigénine : pic moléculaire à *m/e* 704 (23 %), M-15 (27 %), M-31 (100 %), M-45 (15 %), M-47 (15 %), M-61 (18 %), M-119 (27 %), M-131 (33 %), M-145 (18 %), M-163 (11 %), M-175 (12 %).

La prépondérance du pic M-131 sur le pic M-175 montre que le pentose est fixé en position 6.

Compte tenu de la structure des produits de départ, le composé synthétique est donc la C-α-L-arabinopyrannosyl-6 C-β-D-glucopyrannosyl-8 apigénine (IV).

Cette conclusion est d'ailleurs en parfait accord avec l'effet Cotton positif observé à 272 nm, $[\theta]_{272}+17\,300$, puisque la C-α-L-arabinopyrannosyl-6 apigénine (III) présente un effet Cotton positif, $[\theta]_{269}+20\,700$, beaucoup plus marqué que la C-β-D-glucopyrannosyl-6 apigénine (II) : $[\theta]_{265}+8\,700$ ([9]), tandis que la vitexine (I) présente un effet Cotton négatif important : $[\theta]_{272}-15\,600$ ([10]).

La chromatographie simultanée des quatre C-glycosyl-6 vitexines synthétisées a donné les R_f suivants :

	Papier « Whatman » n° 1			Silice G
	BAW (4 : 1 : 5)	AcOH (5 %)	AcOH (15 %)	APEM (80 : 20 : 10 : 5)
Arabinosyl-6 vitexine (IV)........	0,24	0,29	0,43	0,15
Xylosyl-6 vitexine (V)............	0,25	0,31	0,46	0,26
Glucosyl-6 vitexine (VI)..........	0,22	0,38	0,51	0,13
Rhamnosyl-6 vitexine (VII).......	0,34	0,26	0,42	0,26

Il est donc possible de différencier nettement les deux C-pentosyl-6 vitexines, sur gel de silice dans le mélange APEM (acétate d'éthyle-pyridine-eau-méthanol). Nous avons pu ainsi vérifier par comparaison directe que la vicénine 1 de *Vitex lucens* migrait dans ces conditions comme la C-xylosyl-6 vitexine, ce qui confirme l'identité chromatographique antérieurement observée dans d'autres conditions (2).

L'arabinosyl-6 vitexine synthétique s'est révélée différente du schaftoside isolé de *Silene schafta* par Plouvier (11), mais identique à l'un des produits formés par isomérisation acide du schaftoside (12).

Elle s'est également révélée identique à l'un des constituants d'un mélange de di-C-glycosylapigénines que Mabry et Dillon (13) ont récemment extrait d'une Composée, *Flourensia cernua*, et qu'ils nous ont envoyé pour identification. Le spectre de masse obtenu après perméthylation nous a montré la coexistence de di-C-hexosylapigénines et de C-pentosyl C-hexosylapigénines. Par chromatographie du mélange sur colonne de cellulose dans AcOH (15 %), nous avons pu isoler à partir d'une fraction chromatographiquement homogène, un composé cristallisé dont les propriétés (R_f, spectres ultraviolet et infrarouge) sont identiques à celles de l'arabinosyl-6 vitexine de synthèse.

(*) Séance du 1er juillet 1974.

(1) J. Chopin, B. Roux, M. L. Bouillant, A. Durix, A. d'Arcy, T. J. Mabry et H. Yoshioka, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 980.

(2) M. L. Bouillant et J. Chopin, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1759.

(3) M. C. Biol et J. Chopin, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 1523.

(4) M. K. Seikel, J. H. S. Chow et L. Feldman, *Phytochemistry*, 5, 1966, p. 439.

(5) H. Wagner, L. Rosprim et P. Düll, *Z. Naturforsch.*, 27 b, 1972, p. 954.

(6) T. J. Mabry, K. R. Markham et M. B. Thomas, in *The systematic identification of flavonoids*, Springer Verlag, 1970, p. 41.

(7) M. C. Biol, *Thèse de Doctorat de 3e cycle*, Lyon, 1973, n° 225.

(8) M. L. Bouillant, J. Favre-Bonvin et J. Chopin, *Comptes rendus*, 279, série D, 1974, p. 295.

(9) W. Gaffield, Communication personnelle.

(10) W. Gaffield et R. M. Horowitz, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 1972, p. 648.

(11) *Comptes rendus*, 265, série D, 1967, p. 516.

(12) J. Chopin, H. Wagner et coll., résultats non publiés.

(13) T. J. Mabry, Communication personnelle.

Laboratoire de Chimie biologique,
UER de Chimie-Biochimie,
Université Claude Bernard (Lyon 1),
43, *boulevard du* 11-*Novembre*-1918,
69621 *Villeurbanne.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nitriles et amide-oximes d'acides alkyl-*8 *oxo-*5 *dihydro-*5.8 *pyrido* [2.3-*d*] *pyrimidine-*6 *carboxyliques.* Note (*) de M. **Marcel Pesson** et Mme **Simone Chabassier**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

La bromation des alkyl-8 cyano-6 oxo-5 tétrahydro-5.6.7.8 pyrido [2.3-*d*] pyrimidines (III), suivie de déshydrohalogénation, conduit aux dérivés correspondants de la dihydro-5.8 pyrido [2.3-*d*] pyrimidine, à partir desquels sont obtenus les amide-oximes.

Nous avons précédemment décrit un procédé de préparation d'acides alkyl-8 oxo-5 dihydro-5.8 pyrido [2.3-*d*] pyrimidine-6 carboxyliques ([1]) ainsi que son application à l'obtention de dérivés substitués en **2** par un noyau pipérazinyle, dont certains ont montré des propriétés antibactériennes marquées ([2]). Nous avons eu récemment connaissance d'un brevet d'origine japonaise, légèrement postérieur à nos travaux, dans lequel ces acides sont obtenus par une autre méthode ([3]).

Certaines amide-oximes ayant des actions antibactériennes, notamment à l'égard du bacille tuberculeux [([4]), ([5])], il nous a paru intéressant de préparer quelques dérivés de ce type correspondant aux acides les plus actifs.

Ces amide-oximes ont été obtenues selon la méthode générale, par action de l'hydroxylamine sur les nitriles correspondants. Ces derniers, non encore connus, ont été préparés à partir de chloro-4 carbéthoxy-5 pyrimidines et de β N alkylaminopropionitriles, selon un processus semblable à celui que nous avons employé pour l'obtention des esters correspondants [([1]), ([2])].

Ainsi, la carbéthoxy-5 chloro-4 méthylmercapto-2 pyrimidine (I) (1 mole), en solution dans le benzène, réagit à température ordinaire (durée 3 h) avec le β éthylaminopropionitrile (2 moles). Après lavage à l'eau et évaporation du solvant, le résidu, recristallisé dans l'hexane, donne la (N éthyl, N β cyanoéthyl) amino-4 carbéthoxy-5 méthylmercapto-2 pyrimidine (II), F 50° [([6]), ([8])], Rdt 90-95 %.

Le nitrile ester (II) (1 mole), en solution dans le benzène, est ajouté à une solution de tertiobutylate de potassium (1 mole) dans l'alcool tertiobutylique. Après une nuit à température ambiante, le mélange est neutralisé par addition d'acide acétique (1 mole), puis versé dans l'eau glacée. La phase organique, lavée à l'eau, séchée et évaporée sous vide donne la cyano-6 éthyl-8 méthylmercapto-2 oxo-5 tétrahydro-5.7.6.8 pyrido [2.3-*d*] pyrimidine (III), F 215°, Rdt 90 %.

Un brevet récent décrit la préparation de dérivés de la cyano-6 oxo-5 phényl-2 tétrahydro-5.6.7.8 pyrido [2.3-*d*] pyrimidine par une méthode semblable ([7]).

Le nitrile (III) (1 mole), en suspension à 10 % dans l'acide acétique, additionné de brome (1 mole) dans le même solvant, fournit le bromhydrate insoluble du dérivé bromé en 6 qui est essoré, mis en suspension dans l'éthanol, additionné de triéthylamine (2,5 moles) et le mélange chauffé 1 h à reflux. Après refroidissement, le précipité, essoré, lavé à l'eau et recristallisé dans un mélange DMF (4 vol.) - alcool (2 vol.) donne la cyano-6 éthyl-8 méthylmercapto-2 oxo-5 dihydro-5.8 pyrido [2.3-*d*] pyrimidine (IV) ,F 296°, Rdt 85 %.

Le chauffage (10 h) du nitrile (IV), en milieu hydroalcoolique, en présence d'hydroxylamine (action de Na_2CO_3 sur le chlorhydrate), conduit à l'amide-oxime (V), purifiée par dissolution dans NaOH N, acidification (CH_3COOH), puis recristallisation dans l'éthanol, F 210° (déc.), Rdt 45 %.

La condenstion de la dichloro-2.4 carbéthoxy-5 pyridimine et du β N éthylamino-propionitrile, dans les conditions décrites ci-dessus, fournit, avec un rendement quantitatif, la (N éthyl N β cyanoéthyl) amino-4 carbéthoxy-5 chloro-2 pyrimidine (VI), huile visqueuse non purifiée.

Le dérivé halogéné (VI) (1 mole) et la pyrrolidine (2 moles) chauffés 6 h en solution benzénique donnent, après lavage à l'eau, évaporation du solvant et recristallisation dans l'éthanol, la (N éthyl, N β cyanoéthyl) amino-4 carbéthoxy-5 pyrrolidino-2 pyrimidine (VII_a, $-NR_1R_2 = -NC_4H_8$), F 92°, Rdt 70 %. On a préparé de même, à partir des amines secondaires correspondantes, les composés suivants :

(N éthyl, N β cyanoéthyl) amino-4 carbéthoxy-5 morpholino-2 pyrimidine (VII *b*, $NR_1R_2 = -NC_4H_8O$), F 66°, Rdt 75 %.

(N éthyl, N β cyanoéthyl) amino-4 carbéthoxy-5 pipéridino-2 pyrimidine (VII *c*, $NR_1R_2 = -NC_5H_{10}$), huile visqueuse.

(N éthyl, N β cyanoéthyl) amino-4 carbéthoxy-5 (N_4 méthylpipérazinyl)-2 pyrimidine (VII *d*, $NR_1R_2 = CH_3NC_4H_8N-$), huile visqueuse.

Les composés (VII *c*) et (VII *d*) ont été utilisés bruts pour l'opération suivante. La cyclisation des esters nitriles par le tertiobytylate de potassium, conduite comme il est décrit ci-dessus, a permis l'obtention des composés (VIII) :

Cyano-6 éthyl-8 oxo-5 pyrrolidino-2 tétrahydro-5.6.7.8 pyrido [2.3-*d*] pyrimidine (VIII *a*, $NR_1R_2 = NC_4H_8$), F 170° (éthanol), Rdt 83 %.

Cyano-6 éthyl-8 morpholino-2 oxo-5 tétrahydro-5.6.7.8 pyrido [2.3-*d*] pyrimidine (VIII *b*, $NR_1R_2 = -NC_4H_8O$), F 189° (éthanol), Rdt 80 %.

Cyano-6 éthyl-8 oxo-5 pipéridino-2 tétrahydro-5.6.7.8 pyrido [2.3-*d*] pyrimidine (VIII *c*, $NR_1R_2 = -NC_5H_{10}$), F 180° (éthanol), Rdt 75 %.

Cyano-6 éthyl-8 oxo-5 (N_4 méthyl pipérazinyl)-2 tétrahydro-5.6.7.8 pyrido [2.3-*d*] pyrimidine (VIII *d*, $NR_1R_2 = H_3C-NC_4H_8N-$), F 170° (éthanol), Rdt 45 %.

La bromation des tétrahydropyrido [2.3-*d*] pyrimidines (VIII), suivie de déshydrohalogénation, a conduit aux nitriles (IX), a partir desquels les amide-oximes correspondantes (X) ont été préparées, selon les conditions expérimentales décrites plus haut.

Cyano-6 éthyl-8 oxo-5 pyrrolidino-2 dihydro-5.8 pyrido [2.3-*d*] pyrimidine (IX *a*, $R_1R_3N- = C_4H_8N-$), F 318-320° (D M F), Rdt 80 %, amide-oxime (X *a*, $R_1R_2N - = NC_4H_8$), F 266° (déc.) (éthanol), Rdt 40 %.

Cyano-6 éthyl-8 oxo-5 morpholino-2 dihydro-5.8 pyrido [2.3-*d*] pyrimidine (IX *b*, $R_1R_2N- = OC_4H_8N-$), F 278° (D M F/éthanol), Rdt 65 %, amide-oxime (X *b* , $R_1R_2N- = OC_4H_8N-$), F 256° (déc.) (D M F - éthanol), Rdt 30 %.

Cyano-6 éthyl-8 oxo-5 pipéridino-2 dihydro-5.8 pyrido [2.3-*d*] pyrimidine (IX *c*, $R_1R_2N = H_{10}C_5N$), F 226° (éthanol), Rdt 96 %, amide-oxime (X *c*, $R_1R_2N- = H_{10}C_5N$—) F 236° (déc.) (éthanol), Rdt 40 %.

Cyano-6 éthyl-8 oxo-5 (méthyl-4 pipérazinyl-2 dihydro-5.8 pyrido [2.3-*d*] pyrimidine (IX *d*, $R_1R_2N- = CH_3C-NC_4H_8N-$), F 262° (éthanol-eau), Rdt 65 %, amide-oxime (X *d*, $R_1R_2 = H_3C-NC_4H_8N-$), F 215° (déc.) (éthanol), Rdt 45 %.

Contrairement aux acides correspondants, les amide-oximes (V), (X *a*), (X *b*), (X *c*), (X *d*) n'ont pas montré d'activité antibactérienne. Elles n'ont pas, non plus, d'action antituberculeuse appréciable.

(*) Séance du 1er juillet 1974.

(1) M. Pesson, M. Antoine, S. Chabassier, P. Girard et D. Richer, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 717.

(2) M. Pesson, P. de Lajudie, S. Chabassier, D. Richer et P. Girard, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 1169; Brevet français n° 2.194.420, déposé le 2 août 1972.

(3) Dainippon Pharmaceutical Co, Brevet belge 803.522, antériorité japonaise du 14 août 1972.

(4) F. Eloy et R. Lenaers, *Chem. Rev.*, 62, 1962, p. 155.

(5) N. Buu-Hoi, M. Welsch, N. Xuong et K. Thang, *Experientia*, 10, 1954, p. 169.

(6) Les points de fusion inférieurs à 260° sont déterminés au bloc Kofler, les autres au bloc Maquenne.

(7) A. A. Santilli et M. D. Kim, Brevet américain 3.641.027, *Chemical Abstracts*, 76, 1972, 127.008$_h$.

(8) Les produits décrits ont donné des analyses élémentaires satisfaisantes (C, H, Cl, N, S).

Service de Recherches,
Laboratoire Roger Bellon,
159, *avenue du Roule,*
92200 *Neuilly.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Application des benzyl-2 dicarbométhoxy-3.4 furannes à la synthèse de dérivés benzo (a) anthracéniques.* Note (*) de M. **Louis Mavoungou Gomès**, présentée par M. Henri Normant.

La condensation du benzyne avec les benzyl-2 dicarbométhoxy-3.4 furannes conduit aux benzyl-1 dihydro-1.4 endoxo-1.4 dicarbométhoxy-2.3 naphtalènes. Ces produits d'addition diéniques aromatisés en triesters naphtaléniques par le paratoluènesulfonate d'acétyle, sont cyclisés en dérivés du 6-H benzo(3.4) anthra (9.1-*c*) furanne par l'acide polyphosphorique. L'hydrazine transforme les lactones ainsi obtenues en dérivés de la naphto (3.2.1-*d*, *e*) benzo (*h*) 13-H cinnoline.

Dans les mêmes conditions l'adduit de l'α-naphtyléthyl-2 dicarbométhoxy-3.4 furanne n'est transformé qu'en anhydride d'acide et en triester naphtalénique.

La synthèse de nouvelles structures polycycliques peut procéder par une condensation arynique entre le benzyne et les arylalkyl-2 dicarbométhoxy-3.4 furannes.

Ainsi les dérivés cristallisés **2** (R = H, $CH_2-CH_2-C_6H_5$) sont obtenus par addition d'acide anthranilique au mélange de nitrite d'isoamyle et de diesters furanniques **1** ([1]) à ébullition du diméthoxy-1.2 éthane. Le paratoluènesulfonate d'acétyle aromatise les composés **2** en triesters naphtaléniques **3**. Traités par l'acide polyphosphorique (APP) entre 130 et 140°, les produits d'addition **2** donnent directement les γ lactones benzo (*a*) anthracéniques **4**. La formation de ces lactones peut s'expliquer de la manière suivante. Une protonation de l'oxygène endocyclique conduit au composé aromatique **6** par l'intermédiaire du carbocation **5**; la cyclisation du diester **6** donne un céto-ester **7** aboutissant à la lactone **4** par l'intermédiaire de l'énol **8**. En effet il est bien connu ([2]) que l'acide polyphosphorique peut cycliser directement les phénylalcanoates d'alkyle en benzoeyclanones, et que les dihydro-1.4 endoxo-1.4 naphtalènes sont isomérisés en naphtols en présence d'acides forts ([3]). L'anhydride acétique transforme les lactones **4** en acétates **9**. Pour accéder à la lactone non hydroxylée **11** la cyclisation par l'acide polyphosphorique doit porter sur l'hydrogénat **10** obtenu à partir du produit d'addition 2 (R = H) sous pression et en présence de Nickel de Raney. La lactone **11** est oxydée en acide-quinone **12** par CrO_3 en milieu eau-acide acétique; traitée par l'hydrazine ou par la méthylhydrazine, elle conduit aux dérivés de la naphto (3.2.1-*d*, *e*) benzo (*h*) 13-H cinnoline **13**.

Nous avons tenté d'appliquer cette condensation arynique à l'α naphtyléthyl-2 dicarbométhoxy-2.4 furanne **14**. Dans ce cas le produit d'addition **15** et son hydrogénat **16** n'ont pu être isolés à l'état pur; cependant l'acide polyphosphorique transforme ces dérivés en anhydrides d'acides **17** et **20** au lieu des céto-acides **18** et **19** que l'on était en droit d'attendre. Le paratoluènesulfonate d'acétyle aromatise le dérivé **15** en triester **21**.

(*Diphényl*-1'.3' *propyl*)-2 *dicarbométhoxy*-3.4 *furanne* **1** (R = $CH_2CH_2C_6H_5$). — $C_{23}H_{22}O_5$, $É_{16}$ 273°, F 74°. Spectre infrarouge (KBr) : ν_{CO} : 1 735 et 1 715 cm^{-1}. Spectre RMN ($CDCl_3$, TMS) ([5]) : δ_{H_2} 7,50.10^{-6}, s; $\delta_{H_{aromatiques}}$ 7 à 7,40.10^{-6}, m; δ_{H_1}, 4,50.10^{-6}, m; δ_{CH_3} 3,80.10^{-6}, s; $\delta_{H_{2'.3'}}$: 2,45.10^{-6}, m.

Benzyl-1 *dicarbométhoxy*-2.3 *dihydro*-1.4 *endoxo*-1.4 *naphtalène* **2** (R = H). — $C_{21}H_{18}O_5$, F (Cl_4C) 141°. Spectre infrarouge (KBr) : ν_{CO} 1 717 et 1 700 cm^{-1}; $\nu_{C=C\ conjugué}$ 1 620 cm^{-1}. Spectre R M N ($CDCl_3$, T M S) : $\delta_{H_{aromatiques}}$ 6,93 à 7,50.10^{-6}, m δ_{H_4} : 5,92.10^{-6}, s; δ_{CH_3} 3,65.10^{-6}, *d*.

(*Diphényl*-1'.3' *propyl*)-1 *dicarbométhoxy*-2.3 *dihydro*-1.4 *endoxo*-1.4 *naphtalène* **2** (R = $CH_2CH_2C_6H_5$). — $C_{29}H_{26}O_5$, F(Cl_4C) 154°. Spectre infrarouge (KBr) : ν_{CO} 1 715 et 1 695 cm^{-1}; $\nu_{C=C\ conjugué}$ 1 618 cm^{-1}. Spectre R M N ($CDCl_3$, T M S) : $\delta_{H_{aromatiques}}$ 6,95 à $7,60.10^{-6}$, m; δ_{H_4} $6,10^{-6}$, s; $\delta_{H_{1'}}$ $3,75.10^{-6}$, m; $\delta_{CH_3\ en\ 3}$ $3,63.10^{-6}$, s; $\delta_{CH_3\ en\ 2}$: $3,40.10^{-6}$, s; $\delta_{H_{2'3'}}$ $3,30.10^{-6}$, m.

Benzyl-1 *dicarbométhoxy*-2.3 *acétoxy*-4 *naphtalène* **3** (R = H) $C_{23}H_{20}O_6$. — F (toluène) 157°. Spectre infrarouge (KBr) [4] : $\nu_{CO\ acétate}$ 1 770 cm^{-1}; $\nu_{CO_2CH_3}$ 1 725 et 1 732 cm^{-1}. Spectre RMN ($CDCl_3$, TMS): $\delta_{C_6H_5}$ 7,10.10^{-6}, s; $\delta_{H_{naphtyl}}$ 7,40.10^{-6}, m; δ_{CH_3CO}2,40.10^{-6}, s; δ_{CH_3O} 3,80 et 3,90.10^{-6}, s; δ_{CH_2} 4,50.10^{-6}, s.

p.CH_3-$C_6H_4SO_3COCH_3$

H₂ A.P.P. A.P.P.

14 **15** **21** **16** **18** **20** **17** **19**

Hydroxy-7.6—H *benzo* (3.4) *anthra* (9.1-*b*, *c*) *furannone*-6 **4** (R = H) $C_{19}H_{10}O_3$. — F (toluène) 268°. Spectre infrarouge (KBr) : ν_{OH} 3 492 cm^{-1}; ν_{CO} 1 740 cm^{-1}; $\nu_{C=C}$ 1 630, 1 603, 1 590, 1 540 et 1 523 cm^{-1}. Spectre RMN (DMSO-d_6, TMS) δ_{OH} 6,30.10^{-6}, s; $\delta_{H\ aromatiques}$ 7,30 à 9.10^{-6}, m.

Hydroxy-7 *phénéthyl*-12.6-H *benzo* (3.4) *anthra* (9.1-*b*, *c*) *furannone*-6 **4** (R = $CH_2CH_2C_6H_5$). — $C_{27}H_{18}O_3$. F (toluène) 270°; Spectre infrarouge (KBr) : ν_{OH} 3 492 cm^{-1}; ν_{CO} 1 745 cm^{-1}.

Acétoxy-7.6-H *benzo* (3.4) *anthra* (9.1-*b*, *c*) *furannone*-6 **9** (R = H) $C_{21}H_{12}O_4$. — F (toluène) 264°. Spectre infrarouge (KBr) : ν_{CO} 1 798, 1 780 et 1 770 cm^{-1}.

Benzyl-1 *dicarbométhoxy*-2.3 *endoxo*-1.4 *tétrahydro*-1.2.3.4 *naphtalène* **10**. — $C_{21}H_{20}O_5$. F (Cl_4C) 112°. Spectre infrarouge (KBr) : ν_{CO} 1 743 et 1 728 cm^{-1}.

6-H *benzo* (3.4) *anthra* (9.1-*b*, *c*) *furannone*-6 **11** $C_{19}H_{10}O_2$. – F (toluène) 230°. Spectre infrarouge (KBr) : ν_{CO} 1 790 cm^{-1}; $\nu_{C=C}$ 1 640, 1 623, 1 600, 1 586, 1 537 et 1 518 cm^{-1}.

Carboxy-6 *dihydro*-7.12 *benzo* (*a*) *anthracènedione*-7.12 **12** $C_{19}H_{10}O_4$. – F (anisole) 298°. Spectre infrarouge (KBr) : ν_{OH} 3 300 à 2 500 cm^{-1}; ν_{CO} 1 700, 1 688, 1 670 et 1 660 cm^{-1}.

Dihydro-6.7 *naphto* (3.2.1-*d*, *e*) *benzo* (*h*) 13-H *cinnolone*-7 **13** (R' = H) $C_{19}H_{12}N_2O$. – F (anisole) 322°; Spectre infrarouge (KBr) : $\nu_{NH\ et\ OH\ (lactame\text{-}lactime)}$ 3 300 à 2 900 cm^{-1};. ν_{CO} 1 650 cm^{-1}.

Méthyl-6 *dihydro*-6.7 *naphto* (3.2.1-*d*, *e*) *benzo* (*h*) 13-H *cinnolone*-7 **13** (R' = CH_3). – $C_{20}H_{14}N_2O$. F (anisole) 274°. Spectre infrarouge (KBr) : ν_{CO} 1 645 cm^{-1}.

α *naphtyléthyl*-2 *dicarbométhoxy*-3.4 *furanne* **14** $C_{20}H_{18}O_5$. – $É_{22}$ 291°, F (éther) 87°. Spectre infrarouge (KBr) : ν_{CO} 1 705 et 1 740 cm^{-1}.

Naphtyléthyl-9 *dihydro*-1.3 *naphto* (2.3-*c*) *furannedionne*-1.3 **17** $C_{24}H_{16}O_3$. – F (toluène) 258°. Spectre infrarouge (KBr) : $\nu_{CO-O-CO}$ 1 840, 1 810 et 1 760 cm^{-1}.

Hydroxy-4 *naphtyléthyl*-9 *dihydro*-1.3 *naphto* (2.3-*c*) *furannedione*-1.3 **20** $C_{24}H_{16}O_4$. – F (Cl_4C) 215-220°. Spectre infrarouge (KBr) : ν_{OH} 3 420 cm^{-1}; $\nu_{CO-O-CO}$ 1 815 et 1 755 cm^{-1},

Naphtyléthyl-1 *dicarbométhoxy*-2.3 *acétoxy*-4 *naphtalène* **21** $C_{28}H_{24}O_6$. – F (benzène) 121°. Spectre infrarouge (KBr) : $\nu_{CO\ (acétate)}$ 1 765 cm^{-1}; $\nu_{CO_2CH_3}$ 1 735 et 1 720 cm^{-1}.

La possibilité de diversifier les substituants du noyau furannique et de l'aryne de départ renforce l'intérêt de cette nouvelle méthode de synthèse de systèmes benzo (*a*) anthracéniques tant recherchés pour leur activité biologique ([6]).

Les détails expérimentaux ainsi que les développements de cette étude seront publiés ultérieurement. Les analyses des produits décrits sont en accord avec les structures proposées.

(*) Séance du 1er juillet 1974.

(1) L. Mavoungou Gomès, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 750.

(2) F. Uhlig et H. R. Snyder, *Advances in Organic Chemistry, Methods and Results*, Intersciences Publishers, New York, I, 1960, p. 25.

(3) Fétizon et Nguyen Trong Anh, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 3208.

(4) Spectres infrarouges enregistrés sur le spectrographe « Perkin-Elmer 257 » par Mlle M. H. Hidrio.

(5) Spectres RMN enregistrés sur appareils « Varian T 60 » et « Hitachi - Perkin-Elmer R. 24 A » par M. J. Delaunay.

(6) J. A. Miller, *Cancer Research*, 30, 1970, p. 559.

Équipe de Recherche C. N. R. S. n° 14,
Université Catholique de l'Ouest,
B. P. n° 858,
49005 *Angers-Cedex*
et
Laboratoire de Chimie organique,
U. E. R. des Sciences médicales et pharmaceutiques,
16, *boulevard Daviers,*
49000 *Angers.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Calcul des divers coefficients d'activité des constituants d'un système binaire électrolytique sur toute l'étendue des concentrations.* Note (*) de MM. **José-Luis Cruz** et **Henri Renon**, transmise par M. Edmond A. Brun.

Une expression analytique de la fonction enthalpie libre totale d'excès d'un système est proposée pour représenter les écarts à l'idéalité d'une solution binaire électrolytique. Des coefficients d'activité satisfaisant à l'équation de Gibbs-Duhem sont obtenus par dérivation partielle de cette expression. Ce modèle s'applique indifféremment aux systèmes électrolytiques forts ou faibles. La présence de quatre paramètres d'ajustement permet une représentation des propriétés jusqu'au constituant électrolytique pur, dans la mesure où il est liquide à l'état pur dans les conditions de l'équilibre.

Le système binaire envisagé est constitué d'un solvant S et d'un électrolyte AB. Dans le cas général, la solution est supposée formée de molécules de solvant S, de molécules d'électrolyte non dissocié ni ionisé AB, de groupements ioniques neutres $[\nu_+ A^{z^+}, \nu_- B^{z^-}]^0$, de cations A^{z^+} et d'anions B^{z^-}.

L'électrolyte participe aux équilibres suivants :

$$\text{(1)} \qquad AB \rightleftarrows [\nu_+ A^{z^+}, \nu_- B^{z^-}]^0 \rightleftarrows \nu_+ A^{z^+} + \nu_- B^{z^-}.$$

La première étape d'ionisation produit des groupements ioniques neutres appelés paires d'ions dans le cas d'un électrolyte symétrique. Nous supposons négligeable la présence de groupements ioniques électriquement chargés. La seconde réaction, constituant la dissociation proprement dite, libère des ions. Dans le cas d'un système électrolytique faible, la présence des groupements ioniques sera négligée. Si l'électrolyte est fort, on peut, dans un domaine de concentration important, négliger l'existence d'électrolyte AB non ionisé.

Nous supposons que les interactions entre un groupement ionique neutre et une quelconque espèce sont équivalentes aux interactions entre une molécule AB non ionisée et cette même espèce. N_{AB} représentera, par conséquent, le nombre de moles d'espèce AB non dissociée ni ionisée dans le volume total V. N_{A^+}, N_{B^-} et N_S sont respectivement, le nombre de moles de cations, d'anions et de solvant S.

La connaissance de la constante de dissociation permet, dans le cas des électrolytes faibles, de calculer ces grandeurs. Si l'électrolyte est fort, le calcul sera effectué à partir du modèle d'association de Bjerrum ([1]).

Les coefficients d'activité des espèces sont obtenus par la relation

$$\text{(2)} \qquad RT \ln \gamma_i = \left(\frac{\partial G^E_{sym}}{\partial N_i} \right)_{T, P, N_{j \neq i}}.$$

Une enthalpie libre totale d'excès symétrique G^E_{sym} pouvant être définie par le comportement suivant :

$$\gamma_i \to 1 \quad \text{quand} \quad \xi_i \to 1, \quad \forall i.$$

Ceci signifie que les états de référence sont des états pouvant être hypothétiques, où les constituants i sont liquides purs à une certaine pression de référence. ξ_i représente la fraction molaire vraie de l'espèce i. Dans la présente étude, la forme d'enthalpie libre totale d'excès proposée est :

$$(3)\quad G^{E}_{sym}(N_{AB}, N_{A^+}, N_{B^-}, N_S, T, P) = W^{élec} + G^{E\,non\,ionique}_{sym} - N_{AB}RT \lim_{\xi_{AB}\to 1} (\ln \gamma^{*élec}_{AB}) - N_{A^+}RT \lim_{\xi_{A^+}\to 1} (\ln \gamma^{*élec}_{+}) - N_{B^-}RT \lim_{\xi_{B^-}\to 1} (\ln \gamma^{*élec}_{-}).$$

$W^{élec}$ est le travail électrique total de charge, c'est une enthalpie libre d'excès électrique $G^{E\,élec}_{dissym}$ prise en convention dissymétrique c'est-à-dire, telle que les γ_i qui en sont dérivés par la relation

$$(4)\quad RT \ln \gamma^{*élec}_i = \left(\frac{\partial W^{élec}}{\partial N_i}\right)_{T,\,P,\,N_{j\neq i}}$$

aient les propriétés suivantes :

$$\gamma^{*élec}_i \to 1 \quad \text{pour} \quad \xi_i \to 0, \quad i = AB, A^+, B^-.$$

Les termes de limites permettent de passer de $W^{élec}$ à $G^{E\,élec}_{sym}$. $G^{E\,non\,ionique}_{sym}$ est la contribution non ionique à l'enthalpie libre totale d'excès.

L'expression choisie du travail électrique total de charge est :

$$(5)\quad W^{élec} = p\,W^{élec}_{DH} + (1-p)\,W^{élec}_{cell} + W^{élec}_{solv}.$$

$W^{élec}_{DH}$ est l'expression de Debye et Hückel citée par Harned-Owen [2] et Robinson-Stokes [3]. Une fonction de partion p, dont la valeur varie de 0 à 1 suivant la concentration en électrolyte, permet de passer à une autre expression du travail électrique de charge : $W^{élec}_{cell}$. Cette procédure, utilisée par Lietzke-Fuoss-Stoughton [4] directement sur des expressions de coefficients d'activité ioniques moyens, est appliquée ici à la fonction d'excès. Le modèle cellulaire choisi permet à des concentrations élevées une meilleure représentation des propriétés ioniques que ne l'autorise le modèle de Debye et Hückel.

$W^{élec}_{solv}$ représente le travail électrique nécessaire pour transférer des ions d'un milieu de constante diélectrique D_s à un milieu de constante diélectrique D. Il constitue une prise en compte des interactions de solvation entre les ions et le solvant,

$$(6)\quad W^{élec}_{DH} = -\frac{\varepsilon^2 N (N_{A^+} z_+^2 + N_{B^-} z_-^2)}{D_s} \frac{K}{(\mathring{a} K)^3}\left[\frac{1}{2}(\mathring{a} K)^2 - \mathring{a} K + \ln(1+\mathring{a} K)\right],$$

$$(7)\quad K = \left(\frac{4\pi\varepsilon^2 N}{1\,000\,D_s k T}\right)^{1/2} \left(1\,000\,\frac{N_{A^+} z_+^2 + N_{B^-} z_-^2}{V}\right)^{1/2},$$

$$(8)\quad W^{élec}_{cell} = -\frac{\varepsilon^2 M^0 \,|z_+ z_-|\, N^{4/3} (N_{A^+} + N_{B^-})^{4/3}}{D_s V^{1/3}},$$

$$(9)\quad W^{élec}_{solv} = \frac{\varepsilon^2 N}{2}\left(\frac{1}{D} - \frac{1}{D_s}\right)\left(\frac{N_{A^+} z_+^2}{r'_+} + \frac{N_{B^-} z_-^2}{r'_-}\right).$$

ε est la charge de l'électron; N, le nombre d'Avogadro; k, la constante de Boltzmann; T, la température absolue; z_+ et z_-, les valences des ions; V, le volume total de la solution en centimètres cubes; r'_+ et r'_-, les rayons solvatés de A^{z^+} et B^{z^-}; M^0, l'équivalent de la constante de Madelung des cristaux. Les diverses grandeurs électriques sont exprimées, de façon classique, en unités u.e.s-C.G.S.

Le volume total ainsi que la constante diélectrique de mélange choisis, sont des expressions analytiques du type

(10) $$D = D(N_{AB}, N_{A^+}, N_{B^-}, N_S, T),$$

(11) $$V = V(N_{AB}, N_{A^+}, N_{B^-}, N_S, T).$$

$\mathring{a}$ est la distance minimale d'approche de deux ions, exprimée en centimètres; la fonction de partition p s'exprime par

(12) $$p = \exp\left(-a'\left(1\,000\,\frac{N_{AB}+(N_{A^+}/2\,\nu_+)+(N_{B^-}/2\,\nu_-)}{V}\right)^2\right).$$

L'expérience montre que les valeurs des paramètres M^0 et a' permettant le meilleur ajustement sont voisines de l'unité. On a choisi définitivement : $M^0 = 1$ et $a' = 1$ $(cm^3/mole)^2$.

Il est nécessaire, dans le calcul des coefficients d'activité à partir de G^E par l'expression (2) de tenir compte des relations (10), (11) et (12).

Le modèle d'interactions non ioniques est du type Van Laar généralisé. Des hypothèses portant sur la nature des diverses interactions permettent de réduire le nombre des paramètres d'ajustement à quatre = Ω_1, Ω_2, Ω_3, Ω_4 :

$$G_{sym}^{E\ \text{non ionique}} = \frac{RT(N_{AB}+N_{A^+}+N_{B^-}+N_S)}{\xi_{AB}\,\Omega_1+\xi_{A^+}\,\Omega_1\,(v_+^0/v_{AB}^0)+\xi_{B^-}\,\Omega_1\,(v_-^0/v_{AB}^0)+\xi_S\,\Omega_2}$$
$$\times\Big(\xi_{AB}\,\xi_{A^+}\,\Omega_1\,\Omega_3\,\nu_- + \xi_{AB}\,\xi_{B^-}\,\Omega_1\,\Omega_3\,\nu_+$$
$$+\xi_{AB}\,\xi_S\,\Omega_1\,\Omega_2+\xi_{A^+}\,\xi_{B^-}\,\Omega_1\,\Omega_3$$
$$+\xi_{A^+}\,\xi_S\,\frac{\Omega_2}{\nu_+}(\Omega_1-\Omega_4\,\nu_-)+\xi_{B^-}\,\xi_S\,\Omega_2\,\Omega_4\Big).$$

v_+^0, v_-^0 et v_{AB}^0 sont les volumes molaires ioniques ainsi que le volume molaire liquide de l'électrolyte AB.

ν est défini par la relation suivante :

$$\nu = \nu_+ + \nu_-.$$

L'ensemble de ces relations permet d'accéder au coefficient d'activité ionique moyen, aux coefficients d'activité vrais de l'électrolyte non dissocié et du solvant. Dans le cas où la quantité d'ions devient négligeable, cette dernière relation se ramène à une forme de Van Laar simple alors que les termes de travail électrique tendent vers zéro.

Le modèle proposé est comparable aux travaux de Scatchard [5], Guggenheim [6], Pitzer [7], Robinson et Stokes [8]. Il s'applique à tous les types d'électrolytes sur tout l'intervalle de concentration.

(*) Séance du 8 juillet 1974.

(1) N. Bjerrum, *Kgl. Danske Vidensk. Selskab*, 7, n° 9, 1926.
(2) H. S. Harned et B. B. Owen, *The physical chemistry of electrolytic solutions*, Reinhold Book Corporation, 3e ed., 1958.
(3) R. A. Robinson et R. H. Stokes, *Electrolyte solutions*, Butterworths, London, 2e ed., 1970.
(4) H. H. Lietzke, R. W. Stoughton et R. M. Fuoss, *Proc. of the National Acad. of Sc. U. S. A.*, 59, n° 1, janvier 1968.
(5) G. Scatchard, *Chem. Rev.*, 19, n° 1, 1936, p. 309.
(6) E. A. Guggenheim et R. G. Turgeon, *Trans. Farad. Soc.*, 51, part 5, mai 1955, p. 747.
(7) K. S. Pitzer, *J. Chem. Soc. Farad. Trans.*, 2, 68, 1972, p. 101.
(8) R. H. Robinson et R. H. Stokes, *J. Sol. Chem.*, 2, n° 2-3, 1973.

Groupe Commun Réacteurs et Processus,
École des Mines de Paris,
École Nationale Supérieure de Techniques avancées
60, *boulevard Saint-Michel,*
75272 *Paris-Cedex* 06.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Orientation de la molécule de benzène adsorbée en phase liquide sur les gels de silice.* Note (*) de MM. **Louis Robert, Jean-Paul Goiffon, Chabane Chelghoum** et **Zoubir Kessaissia**, présentée par M. Georges Champetier.

Par la détermination des quantités de benzène adsorbé à partir de son mélange avec le *n*-hexadécane, il est possible de déduire l'aire d'encombrement superficiel de la molécule de benzène sur les gels de silices et ainsi d'estimer l'orientation de cette molécule dans la phase adsorbée. On a trouvé que les molécules benzène ont tendance à s'adsorber en s'orientant avec le plan du noyau benzénique perpendiculaire à la surface du gel de silice. Cette tendance est diminuée, les molécules s'adsorbant alors plutôt à plat, dans le cas de gels de silice à pores très fins, dans le cas de gels chauffés au-dessus de 500°C et dans le cas de gels ayant préadsorbé de l'eau.

Comme certains d'entre nous l'ont montré [(1), (2)], l'aire d'encombrement superficiel σ_A de la molécule de benzène adsorbée en phase liquide sur un gel de silice mésoporeux (gel « Davison » n° 62, de 370 m^2/g) est nettement inférieur à 40 $Å^2$, valeur qui correspond à la molécule de benzène adsorbée à plat, telle que sur le graphite et les noirs de carbones (3).

Nous avons repris la méthode d'estimation de l'aire d'encombrement superficiel du benzène basée sur la mesure de la quantité de benzène adsorbée à partir de son mélange avec les alcanes liquides (1), en étendant la gamme des alcanes de C_5H_{12} à $C_{34}H_{70}$. Ce dernier alcane est le hexaméthyl-2.6.10.15.19.23 tétracosane, connu sous le nom de squalane et utilisé comme phase stationnaire en chromatographie en phase vapeur. Les résultats que nous avons obtenus sont indiqués dans le tableau I, où v_A^a est la quantité de benzène adsorbé en excès, exprimée en micromole par mètre carré, pour les mélanges où la fraction molaire en benzène vaut 0,8; σ_B est l'aire d'encombrement superficiel des molécules d'alcane, estimée d'après (3).

TABLEAU I

Alcane	v_A^a (20°C) (µmole/m^2)	σ_A^a ($Å^2$)	σ_B ($Å^2$)	$\omega = 25/\sigma_B$	$\omega = 40/\sigma_B$
n-C_5H_{12}......	4	41,6	57	0,44	0,7
n-C_6H_{14}......	4,6	36,1	64,5	0,39	0,62
n-C_7H_{16}......	4,75	35	72	0,35	0,55
n-C_8H_{18}......	5	33,2	80	0,31	0,5
n-$C_{10}H_{22}$.....	5,4	30,8	94	0,26	0,42
n-$C_{11}H_{24}$.....	5,8	28,6	102	0,25	0,39
n-$C_{14}H_{30}$.....	6,4	26	125	0,2	0,32
n-$C_{16}H_{34}$.....	6,7	24,8	140	0,18	0,28
i-$C_{34}H_{70}$.....	6,4	26	–	–	–

On voit que $\sigma_A^a = 1/N\, v_A^a$ diminue quand σ_B augmente, c'est-à-dire quand $\omega = \sigma_A/\sigma_B$ diminue, en tendant vers une limite qui représente l'aire d'encombrement superficiel de la molécule de benzène, soit 25 $Å^2$ environ.

Nous avons retenu cette méthode pour déterminer les valeurs de σ_A du benzène sur divers gels de silice, en utilisant le *n* hexadécane comme alcane de référence, composé

pour lequel la valeur de σ_B est suffisamment grande pour que les valeurs de ω restent assez petites de manière à pouvoir confondre σ_A^a et σ_A (1), même dans le cas où σ_A atteindrait la valeur de 40 $Å^2$.

INFLUENCE DE LA POROSITÉ SUR σ_A. — On a étudié cinq xérogels de silice : le gel « Davison » n° 62, vu ci-dessus, un gel « Merck » pour chromatographie (340 m^2/g), un gel « Davison » n° 92 (gel microporeux de 750 m^2/g) et deux gels, GR II et G 11, préparés au laboratoire par action de HCl sur une solution de silicate de sodium à un pH compris entre 3,5 et 4 et de surfaces spécifiques respectives de 630 et 775 m^2/g. Tous ces gels sont traités à 150°C pendant 24 h avant les mesures.

Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau II.

TABLEAU II

Gel	a^0 (m^2/g)	ν_A^a (μ mole/m^2)	σ_A (A^2)	n
D 62.....	370	6,6	25	3,6
Merck ...	340	6,3	26,5	2,8
D 92.....	750	4,9	34	1,4
GR II....	630	4,6	37	2,1
G 11.....	775	4,3	38,5	2,6

Toutes les valeurs de σ_A sont inférieures à 40 $Å^2$. Cependant, selon les gels, on observe des valeurs assez différentes. Pour les gels à surface spécifique relativement faible, σ_A est de l'ordre de la valeur de l'aire d'encombrement superficiel de la molécule de benzène orientée avec le plan de son noyau perpendiculaire à la surface du solide. Par contre, pour les gels à surface spécifique élevée, σ_A se rapproche de la valeur admise pour la molécule de benzène adsorbée à plat.

Pour pouvoir affirmer qu'il existe des orientations différentes de la molécule de benzène adsorbée selon la nature des gels, il faut vérifier que pour les gels microporeux à grande surface spécifique toute cette surface est bien accessible aux molécules de benzène et d'alcane pour permettre la formation de la couche unimoléculaire d'adsorption. Les résultats que nous avons obtenus pour les trois premiers gels du tableau II lors de l'étude de l'influence de la température sur les quantités d'acide acétique adsorbée à partir de son mélange avec le cyclohexane (4) ont montré que l'acide acétique, sous forme de molécules dimères, avait accès à toute la surface de ces gels, puisque le nombre moyen, n, de couches d'acide adsorbé était supérieur à 1 pour ces trois gels. Nous avons vérifié qu'il en était de même pour les gels GR II et G 11 : les valeurs de n sont données dans le tableau II.

Une interprétation des résultats obtenus est alors la suivante. Sur les gels dont les pores sont assez larges, la molécule de benzène s'adsorbe avec le plan de son noyau tendant à être perpendiculaire aux parois des pores ($\sigma_A = 25$ $Å^2$.) Quand la distance entre les parois des pores devient trop petite, il devient impossible de disposer les molécules de benzène perpendiculairement aux parois (le diamètre d'encombrement de la molécule de benzène est de l'ordre de 7 Å) et l'aire d'encombrement superficiel de la molécule devient supérieur à 25 $Å^2$. Si la distance entre les parois des pores devient très faible, il n'est plus possible aux molécules de benzène que de s'adsorber à plat sur les parois : σ_A tend alors vers 40 $Å^2$.

INFLUENCE DE L'ÉTAT DE DÉSHYDRATATION ET D'HYDRATATION DES GELS. — Nous avons repris le gel « Davison » n° 62 que nous avons traité à 500 et 800°C, puis étudié par la méthode précédente. Les résultats sont les suivants :

t (°C)	a^0	v_A^a	σ_A
150......	370	6,6	25
500......	370	6,4	26
800......	180	5	33

La déshydratation à 500°C n'entraîne pratiquement aucune variation de σ_A, bien qu'à cette température 50 % environ des groupements OH superficiels aient disparu ([5]), ces groupements étant surtout des groupements OH liés ([6]). A 800°C par contre, où environ 80 % des OH ont disparu, la molécule de benzène aurait tendance à s'adsorber à plat.

D'autre part, ce gel « Davison » n° 62, prétraité à 150°C, puis auquel on fait adsorber 5,5 % d'eau en poids, montre les résultats suivants :

$$a^0 = 350 \text{ m}^2/\text{g}, \qquad v_A^a = 4{,}8 \text{ mole/m}^2, \qquad \sigma_A = 35 \text{ Å}^2.$$

La présence de molécules d'eau adsorbées (ici, environ 5 molécules pour 100 Å^2) diminue l'aptitude du benzène à s'adsorber perpendiculairement.

En conclusion, on peut dire que les molécules de benzène ont tendance, en phase liquide, à s'adsorber en s'orientant perpendiculairement à la surface des gels de silice. Cette tendance est diminuée dans le cas de gels à pores très fins (l'adsorption se faisant à plat pour des raisons stériques), dans le cas de gels chauffés au-dessus de 500°C (diminution importante du nombre de OH superficiels, remplacés par des ponts siloxanes), dans le cas de gels ayant préadsorbé de l'eau.

Il faut remarquer que des valeurs de σ_A approchant 25 Å^2, peuvent être déduites de l'organisation des molécules dans le cristal de benzène. A partir des données cristallographiques de ce cristal ([7]), on déduit une valeur de 26 Å^2 pour le plan 010 de plus haute densité, les molécules étant alors orientées avec le plan du noyau faisant un angle de 77° avec le plan d'adsorption.

(*) Séance du 5 juin 1974.

(1) L. ROBERT et Z. KESSAISSIA, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1681.
(2) L. ROBERT et Z. KESSAISSIA, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 93.
(3) L. ROBERT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 3356.
(4) L. ROBERT, C. CHELGHOUM et J. P. GOIFFON, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 155.
(5) A. V. KISSELEV, *Colston Symposium*, Bristol, 1958.
(6) C. G. ARMISTEAD, A. S. TYLER, F. H. HAMBLETON, S. A. MITCHELL et S. A. HOCKEY, *J. Phys. Chem.* 73, 1969, p. 3947.
(7) E. G. COX, D. W. J. CRUICKSHAMK et J. A. S. SMITH, *Proc. Roy. Soc.*, A, 247, 1958, p. 1.

Université d'Alger,
Faculté des Sciences,
Département de Chimie,
2, rue Didouche-Mourad,
Alger, Algérie.

CHIMIE PHYSIQUE ORGANIQUE. — *Mise en évidence de la variation d'orientation de la réaction de chloration de lames monocristallines de méthyl-2 phénol en fonction de la direction cristallographique choisie.* Note (*) de M. **Roger Lamartine**, présentée par M. Georges Champetier.

Il est montré que pour la réaction gaz-solide organique entre le chlore et le méthyl-2 phénol, les quantités respectives de chloro-6 et de chloro-4 méthyl-2 phénols formées varient suivant que les lames monocristallines sont taillées perpendiculairement ou parallèlement à l'axe cristallographique *c*. La modification d'orientation de la réaction, suivant les directions cristallographiques considérées, est expliquée en prenant en considération la disposition des molécules sur les surfaces réactives et la facilité d'approche des différents atomes de carbone par le chlore.

Dans une Note précédente (1), nous avons mis en évidence la différence de réactivité des faces d'un monocristal de parachlorophénol vis-à-vis du chlore gazeux. Tout en conduisant au même produit, le dichloro-2.4 phénol, la réaction est plus ou moins rapide suivant le groupe de faces considéré. Ici, nous montrons que l'orientation d'une réaction gaz-solide organique peut être modifiée et conduire à des proportions variées de produits de réaction si les surfaces réagissantes sont choisies de telle sorte que la disposition spatiale des molécules soit différente. Pour cela, nous avons considéré la réaction de chloration par le chlore gazeux du méthyl-2 phénol solide.

Les monocristaux ont été obtenus en faisant croître des germes de méthyl-2 phénol dans un bain de cette substance fondue et maintenue quelques dixièmes de degré au-dessous de son point de fusion (F 31,00°C). Les monocristaux ainsi obtenus sont en forme d'aiguilles; ils sont de bonne qualité et peuvent atteindre une taille importante (volume de 1 à 15 cm^3). La figure 1 représente un tel monocristal avec ses principales faces. La structure cristalline de cette substance a été déterminée par C. Bois (2). Les aiguilles sont allongées suivant l'axe *c*; les dimensions de la maille cristalline sont $a = 16,43$ Å et $c = 5,94$ Å et il y a 9 molécules dans la maille. Le groupe d'espace est $P\,3_1$ ou $P\,3_2$. Les molécules sont liées par pont hydrogène et forment des chaînes parallèles à l'axe *c*.

A partir des cristaux préparés, nous avons taillé des lames monocristallines de 1 à 2 mm d'épaisseur et de surface de base de l'ordre de 1,5 cm^2, les unes parallèlement à l'axe cristallographique *c*, les autres perpendiculairement à cet axe. Chaque lame, manipulée en boîte à gants, est placée dans une coupelle. Lors des expériences de chloration nous introduisons simultanément dans le réacteur thermorégularisé à 0°C deux lames, chacune correspondant à une direction cristallographique donnée. Le vide est fait dans le réacteur et une quantité déterminée de chlore (500 cm^3) est introduite.

	Lames taillées $//c$		Lames taillées $\perp c$	
Expérience	o/p	o'/p'	o/p	o'/p'
A.	0,497	0,604	0,607	0,658
B.	0,477	0,578	0,654	0,721
C.	0,503	0,618	0,594	0,687
D.	0,465	0,521	–	–
	0,483	0,521	–	–

Le rapport o/p des produits monochlorés en ortho et en para ainsi que le rapport o'/p' des produits chlorés en ortho et en para ont été déterminés par analyse chromatographique de la totalité des produits contenus dans les coupelles. Contrairement au rapport o/p, le rapport o'/p' tient compte du produit dichloré.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau et correspondent à un taux de transformation de 30 %. Dans ces conditions, il se forme essentiellement des produits monochlorés, le taux de dichloro-4,6 méthyl-2 phénol ne dépassant pas 5 %.

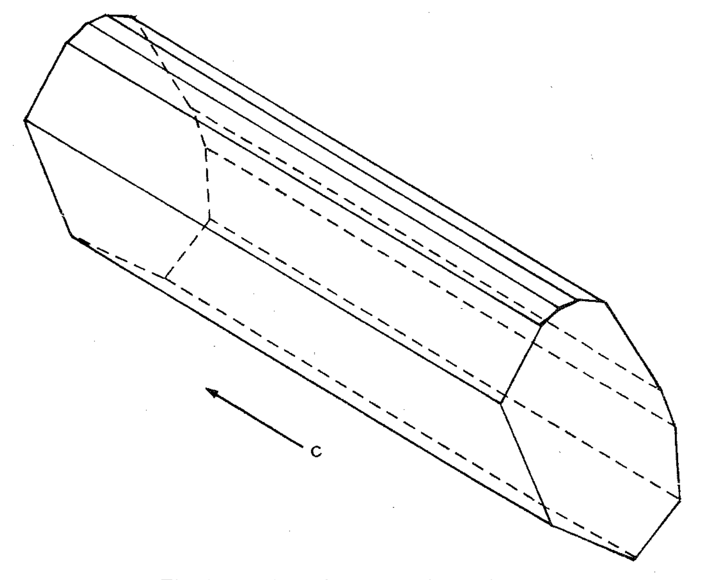


Fig. 1. — Monocristal de méthyl-2 phénol.

Nous remarquons (expériences A, B, C, D) que, quel que soit le plan, parallèle à *c*, de taille des lames, les valeurs du rapport o/p restent comprises entre 0,46 et 0,50. L'examen des résultats des expériences A, B, et C montre que dans tous les cas les rapports o/p et o'/p' pour une lame taillée perpendiculairement à l'axe *c* sont supérieurs aux rapports o/p et o'/p' obtenus pour une lame taillée parallèlement à l'axe *c*. Notons que pour un monocristal de méthyl-2 phénol traité globalement dans les mêmes conditions, on trouve un rapport $o/p = 0{,}514$ et $o'/p' = 0{,}594$ valeurs comprises entre celles obtenues pour des lames taillées parallèlement à *c* et celles obtenues pour des lames taillées perpendiculairement à *c*. Le fait que ce résultat soit plus proche de celui obtenu pour des lames taillées parallèlement à *c* est dû simplement à la morphologie du monocristal de méthyl-2 phénol; les faces parallèles à la direction *c* présentent en effet la plus grande surface réactive (*fig.* 1).

L'examen de la structure cristalline et de la morphologie des cristaux de méthyl-2 phénol donne la position des molécules sur les faces et permet d'expliquer les résultats. En effet, si nous considérons (*fig.* 2) la projection de la structure suivant *c*, nous constatons que pour chaque molécule, les sommets 4 et 6 sont pareillement accessibles. Par contre, pour des directions parallèles à *c*, étant donné que les molécules forment des séries de

chaînes s'enroulant autour des axes ternaires hélicoïdaux dont la direction correspond à l'axe d'allongement du cristal, un certain nombre de molécules présenteront un groupe méthyle vers l'extérieur, rendant l'approche du sommet 6 correspondant difficile, ce qui explique les valeurs plus faibles des rapports o/p et o'/p' pour les lames taillées parallèlement à c.

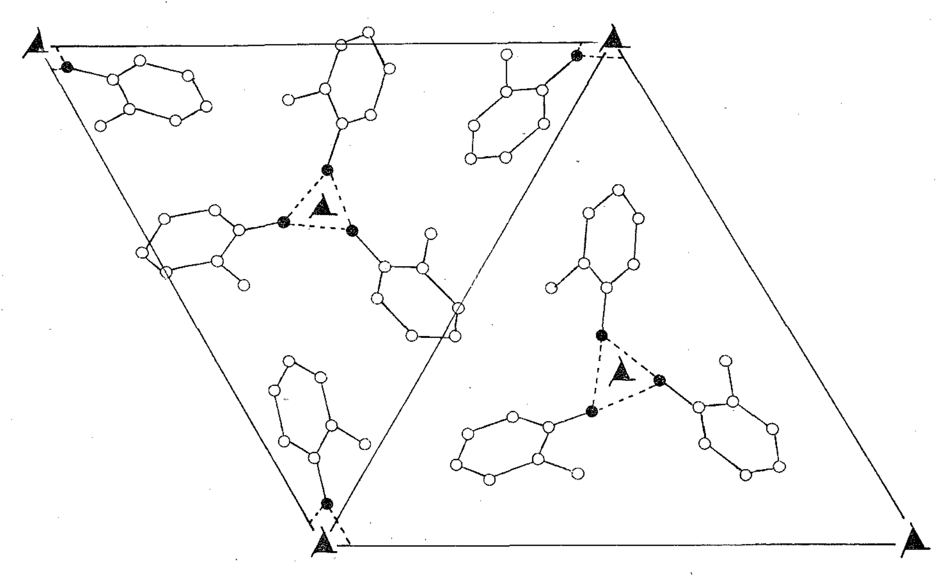


Fig. 2. — Projection de la structure suivant l'axe c.

En conclusion, il apparaît que la connaissance de la disposition des molécules sur les faces d'un monocristal permet d'interpréter les différences d'orientation de la réaction. C'est l'accessibilité aux centres réactifs qui conditionne l'orientation de la réaction.

(*) Séance du 8 juillet 1974.

(1) R. Lamartine et R. Perrin, *Comptes rendus*, 279, série C, 1974, p. 367.
(2) C. Bois, *Acta Cryst.*, B 28, 1972, p. 25.

Université Claude Bernard,
Groupe de Recherches sur les Phénols,
43, *boulevard du* 11-*Novembre*-1918,
69621 *Villeurbanne.*

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Pyrolyse photoinduite de l'éthane sous l'action d'un laser à dioxyde de carbone.* Note (*) de M[mes] **Françoise Lempereur, Colette Marsal** et M. **Jean Tardieu de Maleissye,** présentée par M. Paul Laffitte.

Des mélanges d'éthane, d'argon et d'hexafluorure de soufre, soumis au rayonnement continu d'un laser à CO_2 forment de l'éthylène, de l'hydrogène, du méthane et des produits condensés. Entre 0,2 et 1 s la vitesse de disparition de l'éthane se représente par une relation d'ordre nul.

Nous avons décomposé des mélanges d'éthane, d'argon et d'hexafluorure de soufre au moyen d'une technique utilisée précédemment [(1)-(2)].

La cinétique de décomposition de l'éthane ayant été précisée au moyen de méthodes classiques [(3)-(6)], nous avons voulu observer les perturbations cinétiques qu'entraîne une exposition de ce gaz au rayonnement d'un laser d'une puissance de 300 W.

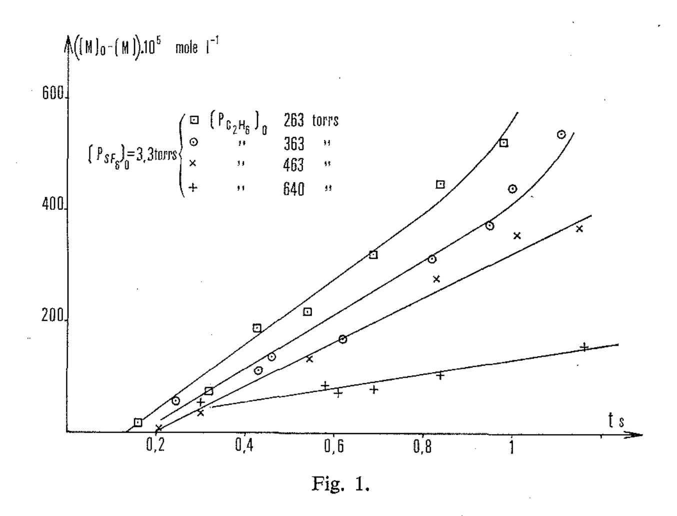


Fig. 1.

L'éthane qui ne présente pas d'absorption pour des longueurs d'onde voisine de 10,6 µ est mélangé, sous des pressions comprises entre 218 et 640 Torr, à l'hexafluorure de soufre sous des pressions partielles variables de 1,8 à 6 Torr.

L'argon, sous une pression égale à 17 fois la pression initiale de SF_6, est présent dans tous les mélanges réactionnels, dont les durées d'irradiation sont comprises entre 0,2 et 1,2 s.

La figure 1 représente les concentrations d'éthane consommé en fonction de la durée d'irradiation qui correspond très sensiblement à la durée de réaction.

Il apparaît que la vitesse de décomposition de l'hydrocarbure s'abaisse lorsque la pression initiale croît; on observe en effet une diminution de température des gaz lorsque la pression augmente par suite des pertes calorifiques par conduction et par convection.

Lorsque la pression initiale de SF_6 varie, les graphes d'abord linéaires entre 0 et 1 s, s'incurvent ensuite (*fig.* 2).

L'éthylène et l'hydrogène sont les principaux produits qui apparaissent, tandis que le méthane apparaît plus tardivement en quantité dix à vingt fois plus faible (*fig.* 3).

Le bilan de matière laisse apparaître un important déficit en carbone et hydrogène que nous supposons se trouver sous une forme condensée. Ceci peut être également constaté dans les résultats de Burcat et coll. ([7]).

L'évolution linéaire observée précédemment sur la figure 1 se retrouve dans l'apparition de l'hydrogène et de l'éthylène. Le méthane que l'on détecte plus tardivement ne suit pas

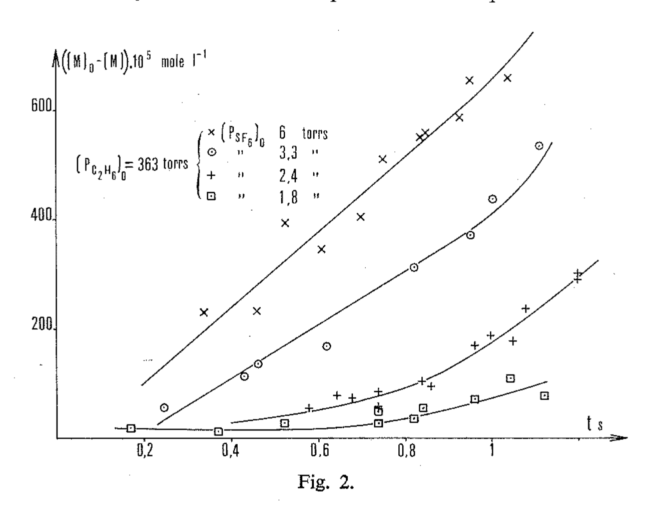


Fig. 2.

cette évolution. Il en est de même pour la courbe représentative du carbone condensé. Aussi une formation partielle du méthane à partir des hydrocarbures condensés n'est pas à exclure.

La variation linéaire des espèces gazeuses entre 0,2 et 1 s est due semble-t-il à l'absorption d'énergie lumineuse proportionnelle aux durées d'irradiation. Des décompositions secondaires apparaissent plus tardivement qui peuvent influer sur la cinétique de pyrolyse de l'éthane.

L'hexafluorure de soufre subit une faible décomposition aux temps élevés ([10]) et les espèces qui apparaissent peuvent avoir une influence accélatrice sur la vitesse des réactions.

L'ordre nul apparent que l'on observe au début de l'irradiation s'explique si l'on admet le mécanisme suivant :

$$(1) \quad SF_6 + h\nu \rightarrow SF_6^*,$$

$$(2) \quad SF_6^* + C_2H_6 \rightarrow SF_6 + C_2H_6^*,$$

$$(3) \quad C_2H_6^* \rightarrow R_1 + R_2,$$

$$(4) \quad SF_6^* \rightarrow R_3 + R_4,$$

$$R_1, R_2, R_3, R_4 \rightarrow \text{Produits},$$

où les étapes de rupture des molécules excitées ont été négligées devant les réactions 2 et 3.

$h\nu = I_0$ exprime en einstein. l^{-1} la quantité totale d'énergie disponible dans le faisceau.

SF_6^* est la molécule excitée à la suite de la capture d'un ou de plusieurs photons [(8)-(9)] $C_2H_6^*$ représente une molécule ayant acquis par transfert d'énergie vibrationnelle ou rotationnelle l'énergie suffisante pour se décomposer en radicaux méthyle, éthyle ou en atomes d'hydrogène.

Lorsque le temps d'irradiation est suffisamment court, I_0 et (SF_6) restent sensiblement constants pendant la durée de l'expérience et la réaction (4) peut être négligée. En appli-

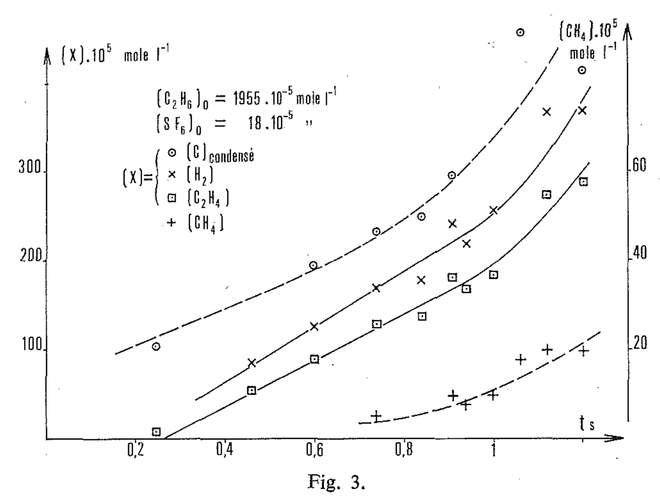


Fig. 3.

quant à $(SF_6)^*$ et $(C_2H_6)^*$ l'hypothèse d'état quasi-stationnaire, la vitesse de disparition de l'éthane s'exprime par la relation.

$$-\frac{d(C_2H_6)}{dt}=k_1\,I_0\,(SF_6)_0.$$

En posant

$$k_1\,I_0\,(SF_6)_0=K \qquad (\textit{cf.}\ \text{tableau}),$$

la quantité d'éthane est donnée par la relation d'ordre nul

$$(C_2H_6)_0-(C_2H_6)=K\,t.$$

TABLEAU

$P_{C_2H_6}$ (Torrs)	$[C_2H_6]_0.10^5$ (mole.l^{-1})	K.10^3 (mole.l^{-1}.s^{-1})	k_1 (l.mole^{-1}.s^{-1})
640.........	3 446	$1,16\pm0,17$	$0,69\pm0,10$
463.........	2 493	$4,10\pm0,21$	$2,46\pm0,13$
363.........	1 955	$4,95\pm0,31$	$2,97\pm0,19$
263.........	1 416	$6.36\pm0,32$	$3,82\pm0,19$

I_0 = 0,375 einsteins.l^{-1}; $P_{0\,SF_6}$ = 3,3 Torr; $(SF_6)_0$ = 18.10^{-5} mole.l^{-1}.

(*) Séance du 24 juin 1974.

([1]) J. Tardieu de Maleissye, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 979.

([2]) J. Tardieu de Maleissye, F. Lempereur, C. Marsal, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 1153.

([3]) G. B. Skinner et W. E. Ball, *J. Phys. Chem.*, 64, 1960, *J. Phys. Chem.*, 64, 1960, p. 1025.

([4]) T. C. Clark, T. P. Izod et G. B.. Kistiakowsky, *J. Chem. Phys.* 54, 1971, p. 1295.

([5]) A. Burcat, A. Lifschitz, K. Scheller et G. B. Skinner, *Symp. Int. on Combustion*, 13, 1971, p. 745.

([6]) M. C. Lin et M. H. Back, *Can. J. Chem.*, 44, 1966, p. 2357.

([7]) A. Burcat, G. B. Skinner, R. W. Crossley et K. Scheller, *Int. J. Chem. Kinet.*, V, 1973, p. 345.

([8]).R. D. Bates Jr., J. T. Knudtson, G. W. Flynn, A. M. Ronn, *J. Chem. Phys.*, 57, 1972, p. 4174.

([9]) J. I. Steinfeld, I. Burak, D. G. Sutton, A. W. Novak, *J. Chem. Phys.*, 52, 1970, p. 5421.

([10]) A. P. Modica, *J. Phys. Chem.* 23, 1973, p. 2716.

Université Pierre et Marie Curie,
Laboratoire de Chimie générale,
Tour 55,
4, *place Jussieu,*
75230 *Paris-Cedex* 05.

ÉLECTROCHIMIE. — *Accumulation ionique sous contrainte électrique dans la zone de l'interface entre certaines solutions non miscibles; conséquences cinétiques.* Note (*) de M. **Jean Guastalla**, présentée par M. Georges Champetier.

L'application d'une contrainte électrique variable à certains systèmes présentant une interface entre solutions ioniques non miscibles provoque des changements de polarisation brutaux, décalés par rapport aux changements de signe de la contrainte. Interprétation, liée à l'accumulation, sous contrainte, d'un couple d'ions dans la zone interfaciale; mise en évidence de cette accumulation.

Dans des publications antérieures [(1), (2)], nous avons montré que certains systèmes présentant une interface polarisable entre solutions ioniques non miscibles, telles que solution aqueuse de KCl-solution dans le nitrobenzène de picrate d'ammonium quaternaire à longue chaîne ($R^+ Pi^-$), soumis à une tension V_{appl} variant en « signaux triangulaires » très lents, traversaient à chaque parcours de la tension un domaine de conductances différentielles apparentes négatives. A ces domaines correspondent des changements assez *brutaux* de la tension de polarisation interfaciale V_{pol}. Une relation simple, grâce à laquelle on peut construire, à partir d'un enregistrement de V_{pol} en fonction du temps, une courbe calculée des intensités, en parfaite concordance avec la courbe expérimentale (3), montre que la conductance apparente du système est négative si V_{pol} varie plus vite que V_{appl}. D'autre part, on constate, en appliquant au système soit des « signaux triangulaires » de tension, soit des « signaux rectangulaires » de tension ou d'intensité (4), que les changements de polarisation sont *différés* par rapport aux changements de signe de la contrainte.

L'intérêt de ces particularités pouvant dépasser le cadre de l'électrochimie pure, il nous a paru souhaitable d'élucider les mécanismes qui sont à l'origine de la brutalité des changements de polarisation et de leurs décalages sur les variations de la contrainte.

On pouvait partir de l'idée que les changements de polarisation du système étaient liées pour une grande part à l'effet signalé par C. Gavach (5) (substitution, à l'interface et dans une zone de faible épaisseur contiguë à l'interface, de l'anion hydrophile Cl^- à l'anion lipophile Pi^-) ou à l'effet inverse. Pour expliquer les retards des changements de polarisation sur les changements de signe de la contrainte, nous avions d'abord envisagé l'hypothèse suivante. On sait (5) que l'ion hydrophile Cl^- et l'ion lipophile Pi^-, moins inégalement répartis entre les deux phases à l'équilibre que les ions K^+ et R^+, passent plus facilement que ces derniers, sous contrainte modérée d'un signe ou de l'autre, dans la phase qui n'est pas leur phase initiale. Nous avions supposé que, sous contrainte positive par exemple (+ à la phase organique), les ions Cl^- passaient en phase organique et y migraient en chassant devant eux les ions Pi^-; après inversion du signe de la contrainte, le changement de polarisation se produirait quand la frontière entre les deux types d'anions atteint l'interface en retour. La brutalité du changement de polarisation s'expliquerait par une sorte de triage des ions par l'interface : lorsqu'un mélange plus ou moins diffus des deux anions se présente à l'interface par exemple, en se déplaçant, sous contrainte négative, de la phase organique vers la phase aqueuse, les anions hydrophiles (Cl^-) passeront presque en totalité dans la phase aqueuse avant que les anions lipophiles (Pi^-) ne commencent à y pénétrer en quantité notable; en effet le taux de passage de ces anions à travers l'interface est lié,

non seulement à leurs concentrations respectives dans la zone contiguë à l'interface de la phase d'où ils viennent, mais aussi à leur coefficient de partage entre les phases.

Nous avons appliqué une série régulière de « signaux rectangulaires » d'intensité, symétriques par rapport à $I=0$, au système : K Cl, 5.10^{-3} M, en solution aqueuse, picrate d'octadécyl triméthyl ammonium (désigné ci-dessous par $R^+ Pi^-$), 5.10^{-3} M, en solution dans le nitrobenzène. Dans l'hypothèse des migrations de la frontière ionique, on aurait dû constater que cette frontière mettait, pour faire retour à l'interface, un temps du même ordre de grandeur que le temps qu'elle avait mis pour s'en écarter. Or il n'en est rien : le changement de polarisation, sous contrainte d'un signe donné, apparaît après un temps quatre à cinq fois plus court que le temps pendant lequel le système avait été soumis à la contrainte de signe opposé.

Cette constatation ne met pas en cause le triage des mélanges diffus d'anions par l'interface, mais elle nous a conduit à abandonner l'hypothèse des migrations de frontière ionique.

Pour expliquer les retards des changements de polarisation, nous avons alors envisagé l'hypothèse d'une *accumulation* d'ions dans la zone interfaciale ([6]) : ainsi, sous contrainte positive, les ions R^+ qui traversent difficilement l'interface s'accumuleraient derrière elle en phase organique; les ions Cl^-, qui la traversent plus aisément, s'accumuleraient dans la même zone pour des raisons d'électroneutralité. Comme cette accumulation disparaîtrait spontanément plus ou moins vite en l'absence de toute contrainte, sous les effets de l'hydrophilie des ions Cl^- et de l'entropie, il n'était pas surprenant qu'elle disparaisse très rapidement avec l'aide d'une contrainte négative.

Or, comme le couple d'ions $R^+ Cl^-$ est tensioactif, son accumulation dans la zone interfaciale, sous contrainte positive, devait pouvoir être décelée par une étude tensiométrique.

Nous avons fait passer à travers l'interface entre les solutions de composition ci-dessus un courant d'une densité de quelques microampères par centimètre carré (pôle + à la phase organique). Les valeurs de la tension interfaciale γ_i, mesurées par la méthode de Wilhelmy (lame de rilsan dépoli, préférentiellement mouillable par la phase nitrobenzène d'une façon totale), s'enregistraient sur un suiveur de spot. Les enregistrements mettent en évidence un abaissement brutal de γ_i, qui apparaît dès établissement de la contrainte si le système est vierge ([7]); puis γ_i diminue beaucoup plus lentement, et de plus en plus lentement pendant un temps qui peut dépasser 1 h.

La chute brutale initiale de la tension interfaciale est précisément le phénomène qui a servi à Gavach à démontrer la substitution de l'ion Cl^- à l'ion Pi^- à l'interface (le couple d'ions $R^+ Cl^-$ abaisse beaucoup plus fortement la tension interfaciale que le couple $R^+ Pi^-$).

Tenté d'attribuer la deuxième phase du phénomène (diminution lente de γ_i) à une accumulation progressive des ions R^+ et Cl^- dans la zone interfaciale, nous avons été mis en garde par M. Dupeyrat : il pouvait s'agir d'une alcalinisation progressive de la solution aqueuse provoquée par le passage du courant dans le sens indiqué [effet signalé antérieurement par M. Dupeyrat et J. Michel ([9])]; or le couple d'ions $R^+ OH^-$ est plus tensioactif que le couple $R^+ Cl^-$.

Nous avons alors cherché à mettre l'accumulation ionique en évidence sur un système où cet effet d'alcalinisation ne serait pas à craindre, savoir : $R^+ Pi^-$ en phase nitrobenzène, K OH 10^{-2} M en phase aqueuse.

Nous avons vérifié d'abord que l'application à ce système de tensions variant en « signaux triangulaires » faisait apparaître des domaines de conductance différentielle négative. Sous l'effet de contraintes d'intensité variant en créneaux rectangulaires symétriques, les réponses du système, en ce qui concerne les tensions de polarisation, sont assez analogues à celles du système comportant K^+Cl^- en phase aqueuse, mais, avec la solution aqueuse de K OH, les changements de polarisation sont un peu plus amples et plus brutaux.

Puis nous avons mesuré à l'équilibre les tensions interfaciales γ_i de systèmes constitués par une solution aqueuse de K OH, 10^{-2} M, et des solutions dans le nitrobenzène *très diluées* de R^+ Cl^-. Nous avons obtenu les résultats suivants (vers 25°C) :

Concentrations molaires en R^+ Cl^-	0	$2,5.10^{-5}$	5.10^{-5}	1.10^{-4}	$1,5.10^{-4}$
γ_i (en dynes/cm)	24,9	19	14,5	10	7

Du fait de la disproportion entre la concentration des anions OH^- de Cl^- dans le système, et de la plus grande tensioactivité du couple R^+ OH^-, on pouvait penser raisonnablement que la couche d'adsorption ne contenait pratiquement que des ions R^+ et OH^-. Nous en avons eu confirmation en constatant que les résultats sont pratiquement inchangés si l'on remplace en phase aqueuse K OH 10^{-2} M par K OH 10^{-3} M (alors qu'ils sont *très différents* avec une solution aqueuse de K Cl).

Nous avons enfin enregistré en fonction du temps la tension interfaciale du système : K OH 10^{-2} M en solution aqueuse, R^+ Pi^- $2,5.10^{-5}$ M en solution dans le nitrobenzène, soumis à une contrainte positive d'intensité. Ici l'« effet Gavach » est à peine sensible, en raison de la très faible concentration initiale en ions R^+. La tension interfaciale γ_i diminue dans le temps, pour se stabiliser (après un temps assez long si la contrainte est faible) sur une valeur d'autant plus basse que la densité de courant δ est élevée : 12 dyn/cm pour $\delta = 0,5$ $\mu A/cm^2$, 7 dyn/cm pour $\delta = 1$ $\mu A/cm^2$). Il est impossible d'obtenir des valeurs finales de γ_i inférieures à 3 dyn/cm environ (formation probable de micelles en phase aqueuse). Si, la valeur stable de γ_i étant atteinte, on supprime la contrainte, on constate d'abord une petite augmentation très rapide de γ_i, augmentation qui ne dépasse pas 0,5 dyn/cm; puis la remontée de γ_i se poursuit très lentement, ce qui montre qu'il s'agit d'une baisse de concentration d'un couple d'ions tensioactifs dans une zone de solution d'épaisseur notable.

Après le passage prolongé du courant dans le sens indiqué, la couche d'adsorption ne contient pratiquement que des ions R^+ et OH^-. En comparant les résultats de l'électroadsorption avec les valeurs d'équilibre de γ_i, relatifs eux aussi comme on l'a vu au couple d'ions R^+ OH^- (tableau ci-dessus), on peut évaluer approximativement le *taux d'accumulation* du couple R^+ OH^- au niveau de l'interface; ce taux serait de l'ordre de 3 pour $\delta = 0,5$ $\mu A/cm^2$, de 6 pour $\delta = 1$ $\mu A/cm^2$.

On peut alors, semble-t-il, conclure que les retards des changements de polarisation sur les changement de signe de la contrainte représentent le temps nécessaire pour faire disparaître, sous contrainte d'un signe donné, l'accumulation dans la zone interfaciale d'un couple d'ions qui s'était produite précédemment sous la contrainte de signe opposé.

(*) Séance du 1er juillet 1974.

(1) J. GUASTALLA, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1360.
(2) J. GUASTALLA, *Nature*, 227, 1970, p. 485-486.
(3) J. GUASTALLA, Communication aux *Journées d'Electrochimie d'Aussois*, 9 mai 1972.
(4) J. GUASTALLA et C. BERTRAND, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1884.
(5) C. GAVACH et B. D'EPENOUX, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 872.
(6) *Cf.* (8) et (9).
(7) Cet abaissement brutal de γ_i est différé si le système a été polarisé négativement au préalable.
(8) M. DUPEYRAT et J. MICHEL, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1240.
(9) M. DUPEYRAT et J. MICHEL, 13e *réunion du C. I. T. C. E.*, Strasbourg 1969, communication n° III/19. p. 346.

Laboratoire de Biologie physicochimique
Université des Sciences et Techniques du Languedoc,
34060 *Montpellier-Cedex*.

CHIMIE STRUCTURALE. — *Effet Faraday de quelques cyclophosphazènes* $(NPX_2)_n$ *($n = 3, 4, 5$) : un support au modèle des îles de Dewar*. Note (*) de MM. **Jean-Paul Faucher, Oskar Glemser, Jean-François Labarre** et **Robert A. Shaw**, présentée par M. Fernand Gallais.

L'étude magnétooptique de quelques cyclophosphazènes $(NPX_2)_n$ ($n = 3, 4, 5$) montre que, pour un X donné, la contribution du motif NPX_2 à la rotation moléculaire demeure constante quand n varie, ce qui constitue un argument expérimental en faveur du modèle des « îles » proposé par Dewar.

La structure électronique des cycles phosphazéniques hexa- octo- et décagonaux a fait l'objet depuis 1958 d'une vive controverse dans la littérature quant à l'étendue de la délocalisation électronique en leur sein : en effet, tandis que Craig et coll. ([1]) tentaient d'apporter la preuve de l'existence dans ces molécules d'un courant de cycle analogue à celui qui existe dans le borazine, Dewar et coll. ([2]) soutenaient la thèse d'un modèle construit sur des « îles » PNP, dont les électrons π sont délocalisés, certes, mais sans qu'existe pratiquement aucune interaction entre îles.

Il a fallu en fait attendre 1971 ([3]) pour voir la chimie quantique permettre d'atteindre la distribution électronique de quelques cyclophosphazènes de référence, l'image ainsi obtenue constituant un support quantitatif au modèle intuitif de Dewar. En outre, il a été possible de déceler, dans le cadre de cette étude, les origines de la stabilité très remarquable des cycles phosphore-azote en montrant que la cohésion des îles PNP repose sur une interaction transannulaire liante ([4]) de certains atomes de phosphore et sur un recouvrement dans le plan du cycle des orbitales régissant les paires électroniques libres des atomes d'azote avec les orbitales 3 *d* de symétrie compatible des atomes de phosphore [système π' au sens de Paddock ([5])].

Ceci étant, il restait à apporter une preuve expérimentale de l'existence de ces îles dans l'ensemble des cycles phosphazéniques.

TABLEAU

Rotations exprimées en microradians pour $\lambda = 578$ nm

X	$N_3P_3X_6$	$N_4P_4X_8$	$N_5P_5X_{10}$
F.	407	544	687
	(136)	(136)	(137)
Cl.	1 327	1 880	2 319
	(442)	(470)	(464)
$N(CH_3)_2$.	1 901	2 537	–
	(633)	(634)	
OC_6H_5.	5 342	7 156	–
	(1 781)	(1 789)	

Nous rapportons ici ce que nous pensons être les éléments d'une telle preuve, ceux-ci résultant d'une étude magnétooptique en région de transparence de quelques cyclophosphazènes de formule générale $(NPX_2)_n$ ($n = 3, 4, 5$) dont la dispersion est normale (tableau).

Il était probable que le pouvoir rotatoire magnétique serait en mesure de permettre un choix entre le modèle délocalisé de Craig et celui des îles de Dewar : dans le premier cas en effet, on pouvait s'attendre à ce que les rotations magnétiques moléculaires $(\rho)_M$ — mesurées dans les conditions habituelles du laboratoire ([6]) — varient avec la taille du cycle en rapport avec l'intensité du courant de Pauling-Pople; dans le second cas au contraire, la contribution de chaque motif NPX_2 (pour un X donné) devait rester constante quelle que soit la valeur de *n*.

Le tableau rassemble les valeurs de $(\rho)_M$ obtenues ainsi que, dans chaque cas et entre parenthèses, la rotation $(\rho)_M/n$ du motif NPX_2. Les trois composés fluorés ont été étudiés à l'état liquide, respectivement à 40, 40 et 20°C, tandis que les autres cyclophosphazènes ayant des points de fusion beaucoup plus élevés, ont dû être examinés en solution dans le tétrachlorure de carbone, solvant qui paraît être le plus inerte vis-à-vis des cycles phosphore-azote ([7]).

L'examen du tableau montre alors que l'effet Faraday est indiscutablement en faveur du modèle des îles de Dewar, la constance de la quantité $(\rho)_M/n$ étant très remarquable quand on sait que l'incertitude des mesures est ici au plus égale à 1 %. Seul le composé $N_3P_3Cl_6$ fait apparemment exception à l'observation générale ainsi faite sans qu'aucune raison plausible puisse être fournie à cette légère anomalie.

En conclusion, les résultats d'effet Faraday que nous venons de présenter apportent un argument en faveur du modèle de Dewar et tendent donc — comme l'avait déjà fait la chimie quantique — à infirmer l'existence d'un courant de cycle dans les cyclophosphazènes étudiés.

(*) Séance du 8 juillet 1974.

(1) D. P. Craig, *Chem. Ind.* (Londres), 1958, p. 3; D. P. Craig, *Soum. Kemistilehti*, A 33, 1960, p. 142; D. P. Craig, M. L. Heffernan, R. Mason et N. L. Paddock, *J. Chem. Soc.*, 1961, p. 1376; D. P. Craig et N. L. Paddock, *Nature*, 181, 1958, p. 1052.

(2) M. J. S. Dewar, E. A. C. Lucken et M. A. Whitehead, *J. Chem. Soc.*, 1960, p. 2423.

(3) J.-P. Faucher, J. Devanneaux, C. Leibovici et J.-F. Labarre, *J. Mol. Struct.*, 10, 1971, p. 439.

(4) D. R. Armstrong, G. H. Longmuir et P. G. Perkins, *Chem. Comm.*, 1972, p. 464; J.-P. Faucher et J.-F. Labarre, *Phosphorus*, 1974 (sous presse).

(5) D. P. Craig et N. L. Paddock, *J. Chem. Soc.*, 1962, p. 4118.

(6) *Cf.* par exemple : J.-F. Labarre, *Ann. Chim.*, 8, 1963, p. 45.

(7) J.-P. Faucher, J.-F. Labarre et R. A. Shaw, résultats non publiés.

J. P. F. et J. F. L. :
Laboratoire de Chimie de Coordination
du Centre National de la Recherche Scientifique,
B. P. n° 4142,
31030 *Toulouse-Cedex*;

R. A. S. :
Birkbeck College,
Department of Chemistry,
Malet Street,
Londres WC 1 E 7 HX,
Grande-Bretagne;

O. G. :
Anorganisch-Chemisches Instiüt der Universität,
34 *Göttingen*,
Hospital-strasse 8-9,
République Fédérale d'Allemagne.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Étude des ions monomères du zirconium* (IV) *et du hafnium* (IV) *en solution aqueuse acide par extraction liquide-liquide.* Note (*) de Mlle **Suzanne Tribalat** et Mme **Louise Schriver**, présentée par M. Gaston Charlot.

D'après une étude quantitative des équilibres d'extraction des perchlorates et thiocyanates de zirconium (IV) et de hafnium (IV) par la méthylisobutylcétone et des isopropyltropolonates par le chloroforme — à l'aide des isotopes radioactifs ^{95}Zr et ^{181}Hf, les ions monomères du zirconium et du hafnium en solution aqueuse acide perchlorique 0,5 à 4 M sont principalement $Zr(OH)^{3+}$ et $Hf(OH)^{3+}$. Les constantes respectives des équilibres d'extraction ont été déterminées.

Les ions monomères du zirconium (IV) et du hafnium (IV) en solution aqueuse acide sont encore mal connus; les différents résultats publiés dépendent étroitement des conditions expérimentales choisies [(1) à (6)]. Ayant précédemment obtenu des informations quantitatives sur la polymérisation du zirconium (IV) [(7), (10)], nous nous sommes proposé d'essayer de préciser la nature des ions monomères en utilisant l'extraction par solvants peu miscibles à l'eau. A l'aide de radioisotopes, plusieurs équilibres ont été successivement considérés, ceux concernant :

— l'extraction des perchlorates de zirconium et de hafnium et ultérieurement celle des thiocyanates par la méthylisobutylcétone, l'extraction correspondante des perchlorate et thiocyanate de titane (IV) ayant déjà été étudiée par l'un de nous [(8), (9)];

— l'extraction des β-isopropyltropolonates de zirconium et de hafnium par le chloroforme. Des essais préliminaires réalisés par Mme Piolet nous avaient en effet montré que le choix de la tropolone devait être favorable.

Pour déterminer les coefficients de partage, nous avons utilisé les isotopes ^{95}Zr et ^{181}Hf de période 60 et 35 jours dont l'activité γ a été mesurée dans chaque phase au moyen du sélecteur multicanaux (4 000) « Intertechnique » du Laboratoire P. Sue à Saclay, grâce à l'obligeance de MM. Platzer et Alexis. On peut ainsi distinguer les énergies voisines du ^{95}Zr et de son descendant ^{95}Nb.

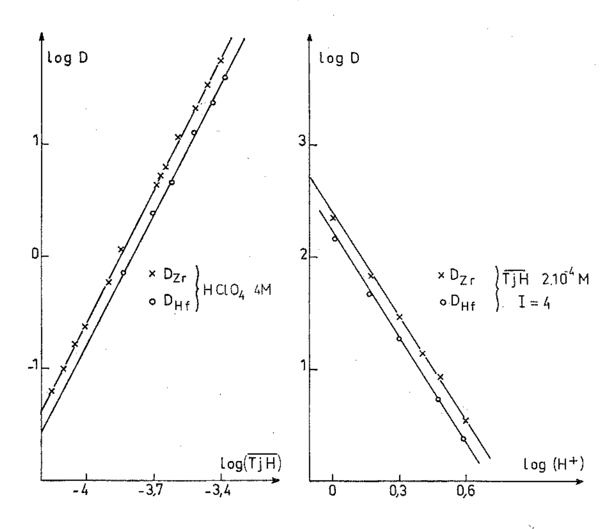
EXTRACTION DES PERCHLORATES DE ZIRCONIUM ET DE HAFNIUM (IV) PAR LA MÉTHYLISOBUTYLCÉTONE. — A la suite de nos travaux précédents sur l'extraction du titane (IV) [(8)-(9)], nous écrivons l'équilibre de partage

$$M(OH)_n^{(4-n)+} + {}_{(4-n')}ClO_4^- + {}_{(n-n')}H^+ \leftrightarrows \overline{M(OH)_{n'}(ClO_4)_{(4-n')}} + (n-n')H_2O,$$

la présence simultanée de plusieurs espèces dans chaque phase n'étant pas exclue *a priori*. Dans la mesure où un seul équilibre du type précédent intervient, la constante d'équilibre K et le coefficient de partage du cation métallique D entre les deux phases sont respectivement :

$$K = \frac{\overline{M(OH)_{n'}(ClO_4)_{(4-n')}}}{M(OH)_n^{(4-n)+}(ClO_4^-)^{(4-n')}(H^+)^{(n-n)'}}, \qquad D = K(ClO_4^-)^{(4-n')}(H^+)^{(n-n')}.$$

En maintenant constante la concentration du perchlorate dans la phase aqueuse à l'équilibre ($HClO_4 + NaClO_4 = 3$ M), nous avons fait varier l'acidité de cette phase de 1 à 3 M et obtenu la valeur 1 pour la pente de la droite $\log D = f(\log H^+)$. En conservant l'acidité constante ($H^+ = 1$ M), nous avons ensuite fait varier la concentration de perchlorate de 1 à 3,5 M; à 10 % près, la pente de la droite $\log D = f \log (ClO_4^-)$ est égale à 4. Pour les deux séries, la connaissance préalable de la constante d'extraction de l'acide perchlo-



rique nous a permis de choisir la concentration initiale des réactifs de façon à maintenir constant à l'équilibre le paramètre choisi. L'ensemble de ces résultats nous conduit à écrire un seul équilibre dans le domaine considéré :

(1) $$MOH^{3+} + H^{+} + 4\,ClO_4^{-} \leftrightarrows \overline{M(ClO_4)_4} + H_2O.$$

En solution acide perchlorique 1 à 3 M, l'ion monomère du zirconium (IV) comme celui du hafnium serait donc MOH^{3+}, en équilibre avec le tétraperchlorate dans la méthyl-isobutylcétone. On trouve

$$K_{Zr} = 1 \pm 0{,}5.10^{-4} \qquad \text{et} \qquad K_{Hf} = 2 \pm 1.10^{-4} \qquad (1 = 3).$$

Il nous a paru nécessaire de confirmer l'existence des ions MOH^{3+} par d'autres essais; en effet deux causes d'erreur interviennent lors de l'étude de l'extraction des perchlorates de zirconium et de hafnium : le coefficient de partage est faible comme dans le cas du titane et la force ionique ne peut pas être maintenue constante lorsqu'on fait varier la concentration des ions perchlorate.

Extraction des β-isopropyltropolonates de zirconium et de hafnium (IV) par le chloroforme. — A la suite des travaux de Dyrssen, de nombreux complexes métalliques avec la tropolone (2 hydroxy-2.4.6 cycloheptatriène-1 one) et ses dérivés ont été décrits ([11]). L'acidité relativement élevée ($p\,K_A = 7$) de la tropolone et la délocalisation complète de la charge négative sur les deux oxygènes chélatants de la base favorisent en effet la formation des complexes entre celle-ci et les cations métalliques. Gupta et ses collaborateurs ont d'abord signalé l'existence d'un complexe 1-4 à pH 4-5 entre le zirconium et la β-isopropyltropolone ([12]) puis Mutterties et Alegranti ont isolé les tétraisopropyltropolonates de zirconium et de hafnium et montré, d'après des études de poids moléculaire, que ces complexes sont monomères dans le chloroforme, sans cependant étudier les équilibres d'extraction ([13]).

En maintenant l'acidité constante ($HClO_4 = 4$ M), nous avons réalisé une série d'extractions de solutions aqueuses de zirconium ou de hafnium (IV) par des solutions chloro-

formiques fraichement préparées de β-isopropyltropolone de concentrations variables (6.10^{-5} à 4.10^{-4} M). La concentration de tropolone que nous symbolisons par TjH s'est toujours trouvée en grand excès devant celle des radionucléides. D'autre part, nous pouvons considérer que la concentration à l'équilibre dans le solvant $(\overline{TjH})$ est égale à la concentration initiale. Les courbes $\log D = f[\log (\overline{TjH})]$ de la figure sont des droites de pente 4 ce qui montre que le cation métallique n'est pratiquement pas complexé en solution aqueuse. Pour déterminer le nombre d'ions H^+ intervenant dans l'équilibre, nous avons étudié la variation du coefficient de partage avec l'acidité de la phase aqueuse, toutes conditions égales par ailleurs. Nous avons représenté, à titre d'exemple, les courbes $\log D = f[\log (H^+)]$ obtenues avec une concentration $(\overline{TjH}) = 2.10^{-4}$ M, d'autres essais ayant été effectués avec $(\overline{TjH}) = 8.10^{-5}$, $2{,}2.10^{-4}$ et $3{,}5.10^{-4}$ M. Ce sont des droites de pente -3 à 5 % près. L'équilibre doit donc être écrit :

$$MOH^{3+} + 4\,\overline{TjH} \leftrightarrows \overline{MTj_4} + 3\,H^+ + H_2O$$

Les constantes d'équilibre

$$K_{Zr} = 6 \pm 0{,}3.10^{17} \quad \text{et} \quad K_{Hf} = 3{,}5 \pm 0{,}2.10^{17},$$

à force ionique 4, sont trop voisines pour que la séparation quantitative des deux éléments soit possible par extraction sélective. A l'aide de ces équilibres d'extraction des tropolonates, nous avons par ailleurs étudié toute une série de réactions de complexation des deux métaux en solution aqueuse acide ([10]).

Extraction des thiocyanates. — Ultérieurement, nous avons encore trouvé confirmation de la nature des ions monomères à partir des équilibres d'extraction par la méthylisobutylcétone des thiocyanates de zirconium et de hafnium, équilibres considérés jusqu'à présent du seul point de vue pratique de la séparation des deux éléments; d'après les variations des coefficients de partage successivement avec chacune des deux variables (H^+) et (SCN^-), il y a extraction des tétrathiocyanates suivant des équilibres analogues à (1); les constantes K sont respectivement de l'ordre de 4.10^5 pour le zirconium et $1{,}6.10^6$ pour le hafnium, ceci en milieu chlorure de force ionique 3, en tenant compte de la présence des complexes chlorure que nous avions étudiés. Dans le cas de solutions assez peu acides et suffisamment concentrées en ions monomères MOH^{3+} qu'accompagne alors beaucoup de polymère non extractible, nous avons pu, après correction de l'acide thiocyanique extrait, vérifier directement par dosages que le rapport thiocyanate lié/métal est bien égal à 4 dans la méthylisobutyleétone.

L'étude de l'extraction des thiocyanates est moins simple que celle des tropolonates car il existe en phase aqueuse le complexe $MOHSCN^{2+}$ dont il faut tenir compte ou éviter la formation; d'autre part lorsqu'on fait varier l'acidité, on atteint bientôt un domaine où un peu d'acide thiocyanique non dissocié est présent dans l'eau, ce qui nécessite des corrections, la concentration des ions SCN^- intervenant à la puissance 4 ([10]).

En conclusion, les résultats obtenus à partir des différents équilibres considérés sont cohérents : en milieu acide non complexant 0,5 à 4 M, le zirconium et le hafnium (IV) existent à l'état d'ions $ZrOH^{3+}$ et $HfOH^{3+}$, les cations M^{4+} étant hydrolysés comme dans le cas du titane (IV), tandis que les composés extraits, du type $\overline{MX_4}$, correspondent à ce cation.

Vers les plus faibles acidités, nos courbes n'indiquent pas de transformation $MOH^{3+} \leftrightarrows M(OH)_2^{2+}$, comme dans le cas du titane (IV), où nous avions trouvé pour la constante d'acidité de ce couple une valeur voisine de 0,2 (à force ionique 3) ([9]). En effet nous n'avons pas pu ici diminuer l'acidité au delà de 0,5 M à cause de la polymérisation; de plus on peut s'attendre à ce que les ions du zirconium et du hafnium soient moins acides que ceux du titane.

Connaissant désormais l'ion monomère $ZrOH^{3+}$, nous pouvons compléter notre étude quantitative de la polymérisation du zirconium (IV) dans le même domaine d'acidité ([7]), en précisant la charge de l'ion trimère qui serait donc, à des molécules d'eau près, $Zr_3O_n(OH)_{(7-2n)}^{5+}$, n étant compris entre 0 et 3.

(*) Séance du 24 juin 1974.

([1]) T. A. Belyavskaya, *Fiz. Khim.*, 14, 1959, p. 207.
([2]) I. E. Starik et I. A. Skul'ksii, *Radiokhimiya*, 1, 1959, p. 379.
([3]) F. M. Larsen et P. Wang, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 6223.
([4]) V. M. Peshkova, N. V. Mel'chakova et S. G. Zhemchuzkin, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 6, 1961, p. 630.
([5]) V. M. Peshkova et P'eng, *Ang. Russ. J. Inorg. Chem.*, 7, 1962, p. 1091.
([6]) A. S. Solovkin, Z. N. Isvetkova et A. I. Ivantsov, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 12, 1967, p. 326.
([7]) S. Tribalat et L. Schriver, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 849.
([8]) S. Tribalat et D. Delafosse, *Thèse* (D. Delafosse), Paris, 1956.
([9]) S. Tribalat et J. M. Caldero, *Thèse* (J. M. Caldero), Paris, 1965.
([10]) L. Schriver, *Thèse*, Paris, 1973.
([11]) Y. Dutt et R. P. Singh, *Talanta*, 16, 1969, p. 1369.
([13]) B. P. Gupta, Y. Dutt et R. P. Singh, *Indian J. Chem.*, 5, 1967, p. 214.
([14]) E. L. Mutterties et C. N. Alegranti, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1969, p. 4420.

Laboratoire de Chimie-Physique,
11, *rue Pierre-et-Marie Curie,*
75005 *Paris;*
Laboratoire de Chimie XIII,
8, *rue Cuvier,*
75005 *Paris.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Complexes formés entre le ruthénium carbonyle et le mercaptobenzothiazol inhibiteur de corrosion.* Note (*) de Mme **Suzanne Jeannin**, MM. **Yves Jeannin** et **Guy Lavigne**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'action du mercaptobenzothiazol sur le cluster $Ru_3(CO)_{12}$ conduit à deux types de cristaux (I) et (II). Les cristaux (I) sont tricliniques (P $\bar{1}$). Le motif est un dimère; deux molécules de mercaptobenzothiazol forment un pont entre les deux atomes de ruthénium, la coordination se faisant sur l'un par l'azote et sur l'autre par le soufre extracyclique. L'environnement octaédrique de chaque ruthénium est complété par deux groupes CO et une molécule de pyridine.

Le mercaptobenzothiazol de formule $C_7S_2NH_5$, inhibe la corrosion du cuivre en milieu neutre ou peu acide, et son efficacité inhibitrice a été étudiée à l'aide de plusieurs méthodes électrochimiques ([1]).

S'interrogeant sur le mode de fixation du mercaptobenzothiazol sur le cuivre, S. Thibault et J. Talbot ([2]) ont utilisé la technique de réflexion spéculaire du rayonnement infrarouge pour mettre en évidence la formation d'un complexe superficiel entre le cuivre et le mercaptobenzothiazol à la surface du métal inhibé.

Il nous a dès lors paru utile d'aborder sous l'angle cristallochimique l'examen des complexes qui peuvent se former entre le cuivre et l'inhibiteur, afin de déceler le ou les atomes de l'inhibiteur participant à la liaison responsable de l'inhibition et afin de décrire l'action stéréochimique de cet inhibiteur. Pour nous rapprocher des conditions réelles de corrosion, nous avons essayé d'obtenir des complexes entre le mercaptobenzothiazol et un métal au degré d'oxydation zéro, si possible engagé dans un cluster qui peut être considéré comme un embryon de surface métallique.

R. Avlin et G. R. Knox ([3]) ont déjà effectué une synthèse analogue avec $Fe_3(CO)_{12}$, mais ils ont trouvé que le mercaptobenzothiazol agit comme un donneur de soufre, conduisant à la formation du cluster $Fe_3(CO)_9S_2$. Malgré ce résultat, nous avons étudié l'action du mercaptobenzothiazol sur le cluster $Ru_3(CO)_{12}$. La réaction se fait aisément dans le toluène à 60°, et conduit à une solution rouge à partir de laquelle se dépose une poudre rouge. Son spectre infrarouge comporte, outre de fortes bandes CO, les bandes du mercaptobenzothiazol dont certaines sont déplacées et d'autres ont disparu. Il s'agit donc d'un complexe entre le ruthénium carbonyle et le mercaptobenzothiazol.

Seul un mélange pyridine-méthanol a permis d'obtenir par recristallisation des monocristaux de taille suffisante. Ils sont jaune orangé et existent sous deux types de cristallisation. Leurs spectres infrarouges sont très voisins entre eux et peu différents de celui de la poudre rouge.

Les caractéristiques des cristaux (I) et (II) sont indiquées sur le tableau I.

TABLEAU I

Type (I) Triclinique P $\bar{1}$	Type (II) Monoclinique C 2/*c*
$a = 12,34 \pm 0,03$ Å	$a = 22,38 \pm 0,03$ Å
$b = 13,53 \pm 0,03$ Å	$b = 9,32 \pm 0,01$ Å
$c = 11,05 \pm 0,02$ Å	$c = 16,77 \pm 0,02$ Å
$\alpha = 96,82 \pm 0,08°$	$\beta = 129,21 \pm 0,08°$
$\beta = 93,89 \pm 0,08°$	
$\gamma = 103,11 \pm 0,08°$	

La densité des cristaux (I), déterminée par flottation dans un mélange de tétrabromoéthane et de tétrachlorométhane, est égale à $1{,}664 \pm 0{,}005$. Celle des cristaux (II), déterminée de la même manière dans un mélange de trichloroéthane et de tétrachloroéthane, est égale à $1{,}571 \pm 0{,}005$.

L'analyse chimique de tous les éléments sauf le soufre a été effectuée sur des cristaux de type (I) soigneusement triés, le ruthénium étant dosé par spectrophotométrie d'absorption atomique. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau II et correspondent à la moyenne de trois essais.

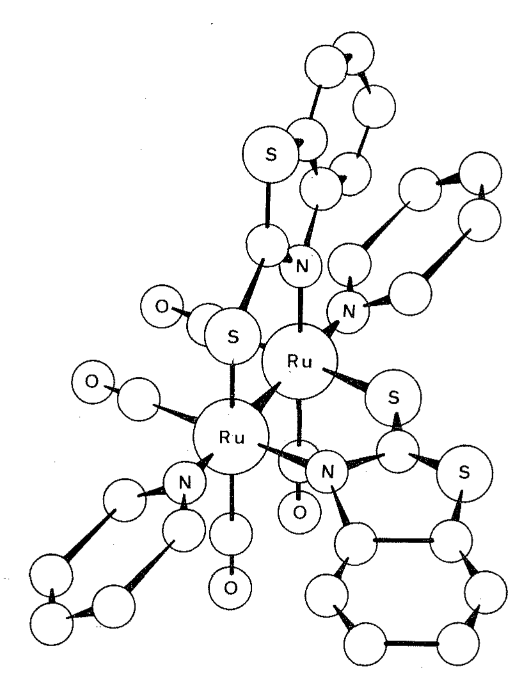


Schéma de la structure du motif dimère [cristal de type (I)].

TABLEAU II

Résultats de l'analyse chimique des cristaux de type (I)

	C	H	N	O	Ru
% en poids.............	$44{,}5 \pm 0{,}1$	$2{,}60 \pm 0{,}05$	$7{,}90 \pm 0{,}05$	$8{,}1 \pm 0{,}3$	21 ± 2
Nombre d'atomes dans 100 mg................	$3{,}71 \pm 0{,}01$	$2{,}60 \pm 0{,}05$	$0{,}56 \pm 0{,}05$	$0{,}51 \pm 0{,}03$	$0{,}21 \pm 0{,}02$

La formule chimique moyenne qui peut être déduite des résultats analytiques s'écrit :

$$RuO_{2,4}C_{17,2}H_{12,4}N_{2,2}S_x.$$

Elle n'indique pas clairement *a priori* la constitution du composé étudié qui a pu être révélée par la résolution de la structure. Celle-ci a été réalisée en utilisant 3 288 données enregistrées manuellement à la température ambiante. Dans l'état actuel de la résolution, le facteur R, en considérant des facteurs de température isotropes, est égal à 0,09.

Le motif, représenté sur la figure, comprend deux atomes de ruthénium liés entre eux et environnés octaédriquement. Deux molécules de mercaptobenzothiazol forment un pont entre les deux atomes de ruthénium, la coordination se faisant sur l'un par l'atome d'azote et sur l'autre par l'atome de soufre extracyclique. Chaque atome de ruthénium a conservé deux groupes CO en position *cis*, opposés aux atomes de soufre et d'azote. L'octaèdre est complété par une molécule de pyridine venant se placer dans l'axe métal-métal.

La résolution de la structure d'un cristal de type (II) a été entreprise à partir de 2 400 données. Il est d'ores et déjà possible de dire que le motif est dans ce cas un monomère. L'atome de ruthénium est environné par deux molécules de mercaptobenzothiazol, deux groupes CO et deux molécules de pyridine; dans ces conditions, la coordination du mercaptobenzothiazol passe seulement par l'atome de soufre extracyclique.

La fixation inhibitrice du mercaptobenzothiazol sur le cuivre se fait vraisemblablement de la même manière que dans le cluster de type (I), c'est-à-dire par l'atome d'azote et l'atome de soufre extracyclique. Il est en effet intéressant de noter que le benzothiazol, dépourvu de soufre extracyclique, n'est pas un bon inhibiteur de la corrosion du cuivre (2).

(*) Séance du 17 juin 1974.

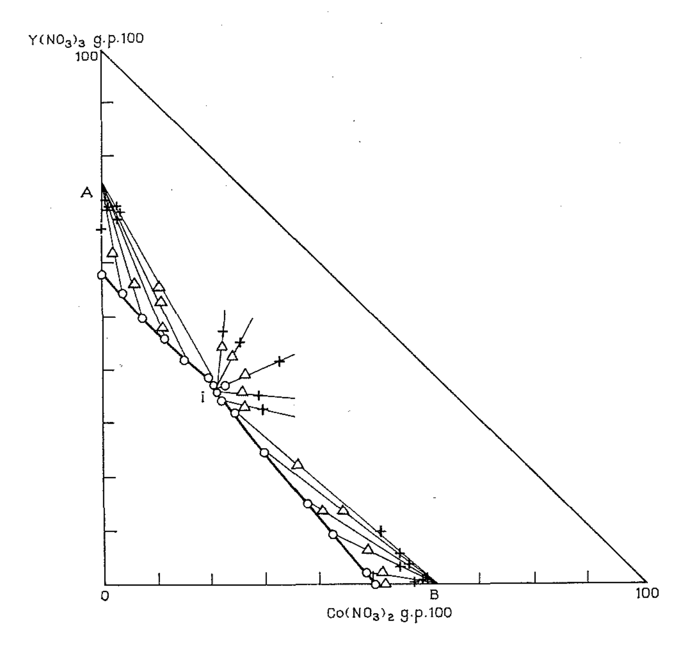
(1) C. Fiaud, G. Aucouturier, S. Jeannin et J. Talbot, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 465.
(2) S. Thilbault et J. Talbot, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 1348.
(3) R. Havlin et G. R. Knox, *J. Organomet. Chem.*, 4, 1965, p. 247.

Laboratoire de Chimie
de Coordination du C. N. R. S.,
B. P. n° 4142,
31030 *Toulouse-Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Le système* H_2O-Y $(NO_3)_3$-Co $(NO_3)_2$ *à* 25°C. Note (*) de M. **Guy Odent** et de Mme **Marie-Hélène Duperray**, présentée par par M. Georges Champetier.

L'isotherme à 25°C du système H_2O-Y $(NO_3)_3$-Co $(NO_3)_2$ a été déterminée par emploi des méthodes des restes et des ensembles. Les seules phases obtenues en équilibre avec les solutions saturées sont les hydrates Y $(NO_3)_3$, 5 H_2O et Co $(NO_3)_2$, 6 H_2O.

Dans une Note récente [1] il a été signalé que le nitrate double d'yttrium et de cobalt ne cristallise pas par évaporation de solutions contenant le mélange des deux nitrates en proportions stochiométriques. Nous avons voulu voir si ce nitrate existe en équilibre avec les solutions saturées.



Les méthodes des restes et des ensembles ont permis de déterminer l'isotherme à 25°C. Nous avons considéré que l'équilibre est atteint quand la densité des solutions, mesurée à l'aide d'une pipette de Cornec-Cottet, est constante lors de trois mesures successives effectuées à 24 h d'intervalle.

La composition des solutions et des « restes » est déterminée en dosant la somme Y^{3+} et Co^{2+} en retour, à l'aide d'une solution d'E. D. T. A. dont l'excès est déterminé par une solution de Zn^{2+} en présence de noir ériochrome comme indicateur, à pH 9. Le cobalt est dosé par électrolyse et l'yttrium déterminé par différence.

Après séchage, les phases solides sont identifiées par diffraction de rayons X en employant la raie K_α du cuivre.

L'isotherme est représentée sur la figure. Le tableau I donne la composition des solutions et des restes ainsi que la nature des phases solides.

TABLEAU I

Composition des solutions		Composition des restes		
$Y(NO_3)_3$ (pour 100 g)	$Co(NO_3)_2$ (pour 100 g)	$Y(NO_3)_3$ (pour 100 g)	$Co(NO_3)_2$ (pour 100 g)	Nature des phases solides
58,20	0,00	66,47	0,00	$Y(NO_3)_3$, 5 H_2O
54,60	4,02	71,48	0,75	–
50,10	7,47	70,66	1,54	–
48,04	11,08	68,36	3,01	–
42,07	15,51	70,60	2,83	–
38,82	20,03	71,12	2,10	–
36,02	21,48	47,03	22,22	$Y(NO_3)_3$, 5 H_2O $Co(NO_3)_2$, 6 H_2O
37,36	20,75	45,04	25,23	–
37,46	22,75	39,24	26,78	–
36,25	22,50	35,17	29,08	–
34,48	22,20	32,60	30,02	–
31,96	24,72	9,48	51,62	$Co(NO_3)_2$, 6 H_2O
24,62	30,38	5,43	55,02	–
15,18	38,27	2,29	58,11	–
9,32	42,72	2,75	56,85	–
2,39	48,98	0,48	59,41	–
0,00	50,62	0,00	57,71	–

Seulement deux phases solides apparaissent en équilibre avec les solutions saturées : $Y(NO_3)_3$, 5 H_2O point figuratif A, $Co(NO_3)_2$, 6 H_2O point figuratif B.

Les solubilités des deux nitrates dans l'eau sont :

– 139,23 g de nitrate d'yttrium anhydre pour 100 g d'eau;

– 102,51 g de nitrate de cobalt anhydre pour 100 g d'eau.

Le tableau II donne les distances interréticulaires du pentahydrate du nitrate d'yttrium qui est isotype avec le pentahydrate du nitrate de bismuth [2].

TABLEAU II

Distances interréticulaires de $Y(NO_3)_3$, 5 H_2O

d	I	*d*	I	*d*	I	*d*	I
9,3	2	3,80	4	2,579	2	2,030	5
8,18	100	3,37	1	2,540	5	1,973	5
5,69	23	3,28	1	2,513	5	1,959	2
5,28	14	3,20	3	2,421	4	1,951	2
5,15	5	3,17	7	2,390	2	1,909	3
4,70	2	3,02	3	2,354	2	1,895	2
4,58	7	2,976	2	2,290	4	1,883	2
4,35	2	2,957	1	2,254	1	1,833	1
4,27	3	2,919	10	2,184	2	1,776	2
4,13	36	2,855	8	2,120	6	1,766	3
3,88	6	2,794	1	2,102	24		
3,85	3	2,757	9	2,069	7		

Donc, le nitrate double d'yttrium et de cobalt n'existe pas en équilibre avec les solutions saturées des deux sels, c'est pour cela qu'il ne peut être préparé par évaporation des solutions.

(*) Séance du 6 mai 1974.

[1] G. ODENT et J. ESTIVAL, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 1103.

[2] Fiche A. S. T. M. 12-148.

Laboratoire de Chimie minérale,
Université Paris VI,
4, *place Jussieu,*
75230 *Paris-Cedex* 05.

CHIMIE MINÉRALE. — *Synthèse directe de composés d'insertion du baryum dans le graphite.* Note (*) de MM. **Daniel Guérard** et **Albert Herold**, présentée par M. Georges Champetier.

Des composés d'insertion du baryum dans le graphite des stades 1, 2, 4, 5 et 6 ont été préparés par synthèse directe.

Le composé le plus riche en métal, de couleur jaune-mordoré et de formule BaC_6 est du 1er stade.

La maille hexagonale, de paramètres 4,302 ± 0,01 Å et $c = 10,51 \pm 0,02$ Å appartient au groupe spatial $P_{6_{3/m}mc}$ avec 2 atomes de baryum en *d* et 12 atomes de carbone en *i*.

Lors de la mise au point de la méthode de préparation de composés d'insertion du lithium dans le graphite par compression de poudres, décrite dans une précédente Note ([1]), des résultats positifs avaient aussi été obtenus avec le calcium et le baryum.

Ces essais ont été repris avec l'aide des deux méthodes préparatives utilisées dans l'étude du système graphite-lithium ([2]).

Le calcium donne des produits jaune-laiton mais la réaction reste superficielle.

Le baryum donne des mélanges de phases d'insertion (des composés des stades 1, 2, 3, 4, 5 et 6 ont été identifiés) et de carbure BaC_2.

Jusqu'à présent, seul le composé le plus riche en métal a été isolé. Sa coloration jaune mordoré rappelle celle de KC_8. Il a été préparé à partir de divers matériaux de départ et étudié aux rayons X par plusieurs méthodes :

- Diagrammes de poudre au diffractomètre à compteur pour le graphite naturel de Ceylan, (granulométrie 0-40 μ et 0,5-2 mm).
- Étude des réflexions 001 sur des échantillons à texture orientée synthétisés à partir de morceaux de pyrographite (PG CCL commercialisé par la Société « Le carbone Lorraine »).
- Étude de la strate équatoriale d'échantillons obtenus à partir de paillettes monocristallines de graphite de Norvège ([4]) (surface de plusieurs dizaines de millimètres carrés) grâce à un montage goniométrique original ([3]).
- Clichés de cristal tournant sur de petits monocristaux (surface environ 0,1 mm^2) préparés à partir de cristaux uniques de graphite de la mine de Ticondéroga.

Le composé jaune mordoré est du premier stade. Sa période d'identité selon l'axe $\vec{c}$, tirée des raies 001, est de 5,255 ± 0,01 Å.

Les réflexions *k h* 0 sont celles d'une maille hexagonale de paramètre $a = 4,302 \pm 0,01$ Å.

Leur facteur de multiplicité, ainsi que les décalages angulaires entre elles permettent leur indexation précise.

Les intensités expérimentales correspondent à celles qu'on peut calculer pour une maille appartenant au groupe spatial $P_{6_{3/m}mc}$ de paramètres $a = 4,302$ Å et $c = 10,51$ Å, soit le double de la période d'identié selon l'axe $\vec{c}$. Les 2 atomes de baryum et les 12 atomes de carbone correspondant à cette maille sont situés respectivement en *d* et en *i*.

Les clichés de cristal tournant, bien que de qualité médiocre (la strate équatoriale est pratiquement éteinte en raison de l'absorption du faisceau incident par le cristal lui-même),

montrent l'existence d'une strate 1 correspondant à un paramètre c double de la période d'identité.

Toutes les réflexions $h\,k\,l$ des diagrammes de poudres peuvent être indexées à partir des paramètres $a = 4{,}302$ Å et $c = 10{,}51$ Å.

La formule BaC_6 correspondant à la structure cristalline proposée a été vérifiée par l'analyse chimique.

L'appartenance de la maille au groupe d'espace $P_{6_3/mmc}$, de paramètre c double de la période d'identité implique que les atomes de baryum occupent alternativement 2 sites cristallographiques sur les 3 possibles. BaC_6 diffère ainsi de LiC_6 dans lequel un seul site sur 3 est occupé par le métal.

Le paramètre $a = 4{,}302$ Å correspond à une dilatation (environ 1 %) du réseau graphitique selon son axe $\vec{a}$. Cette valeur est à peu près la même que pour LiC_6.

Les composés de stade n supérieur à 1 n'ont pas été isolés et ont fait l'objet d'une étude moins avancée. Seule la période d'identité selon l'axe $\vec{c}$ a été déterminée :

TABLEAU

Périodes d'identité selon l'axe $\vec{c}$ des différents composés identifiés

Stade	I) (*a*)
2	8,63
3	11,97
4	15,21
5	18,56
6	21,88

Ce tableau montre que les feuillets graphitiques conservent sensiblement leur écartement propre de 3,35 Å dans ces divers composés d'insertion.

Les composés graphite-baryum sont beaucoup moins réactifs que ceux des métaux alcalins. En particulier, le composé BaC_6 n'a pas subi de dégradation apparente après 48 h d'exposition à l'air.

(*) Séance du 1er juillet 1974.

(1) D. Guerard et A. Herold, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 571

(2) D. Guerard, Thèse de Doctorat es Sciences, Nancy 1974. C. N. R. S. n° A O 9297.

(3) D. Guerard, M. Lelaurain et A. Aubry, (à paraître au *Bull. Soc. franç. Minér. Cristal.*).

(4) J. Touret, *Norges Geol. Unders*, 257, 1968, p. 10.

Laboratoire de Chimie minérale appliquée,
Université de Nancy I,
Case officielle 140,
54037 *Nancy-Cedex*.

CHIMIE MINÉRALE. — *Les composés définis du système* Bi_2O_3-CaO. Note (*) de MM. **Pierre Conflant, Jean-Claude Boivin et Gabriel Tridot**, présentée par M. Gaston Charlot.

L'étude du système Bi_2O_3-CaO effectuée à 650°C met en évidence l'existence de cinq phases : une solution solide de symétrie rhomboédrique limitée au domaine compris entre 0,22 et 0,31, en fraction molaire d'oxyde de calcium et quatre composés définis de formule $Bi_{14}Ca_5O_{26}$, Bi_2CaO_4, $Bi_{10}Ca_7O_{22}$ et $Bi_6Ca_7O_{16}$. Toutes les phases présentes à 650°C évoluent à plus haute température en formant exclusivement des solutions solides stables jusqu'à la fusion.

L'étude du système sesquioxyde de bismuth-oxyde de calcium montre l'existence de deux domaines distincts, une zone de « basse température » caractérisée par l'existence de quatre composés définis, une zone de « haute température » où se succèdent des solutions solides. A 650°C une seule d'entre elles demeure stable, indépendamment des quatre composés définis qui se forment par enrichissement en oxyde de calcium.

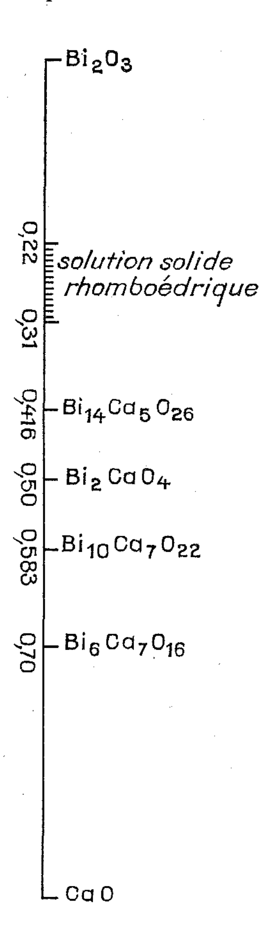
Le système sesquioxyde de bismuth-oxyde de calcium n'a fait l'objet jusqu'alors que d'investigations partielles [(1), (2)]. Cette absence d'étude approfondie nous a conduits à entreprendre son exploration systématique qui entre dans le cadre de l'étude des diagrammes du type Bi_2O_3—MO [(3), (4), (5)].

L'agressivité des oxydes vis-à-vis de la plupart des matériaux constituant les enceintes réactionnelles nécessite l'emploi de creusets d'or pour la préparation des échantillons. Toutefois les creusets d'alumine frittée peuvent convenir, à condition d'en limiter strictement l'utilisation aux produits solides.

TABLEAU I

$x = 0,22$		$x = 0,31$		
2θ	*d*	2θ	*d*	*h k l*
19,15	4,640	19,12	4,642	0 0 6
26,27	3,391	26,36	3,380	1 0 1
26,86	3,318	26,96	3,307	0 1 2
28,88	3,093	28,84	3,095	0 0 9
29,15	3,066	29,19	3,059	1 0 4
30,70	2,912	30,77	2,905	0 1 5
34,60	2,591	34,67	2,587	1 0 7
36,87	2,438	36,92	2,434	0 1 8
44,55	2,033	44,58	2,032	0 1 1 1
46,01	1,972	46,17	1,966	1 1 0
49,08	1,856	49,05	1,857	0 0 1 5
50,27	1,815	50,41	1,810	1 1 6
53,30	1,718	53,35	1,717	0 1 1 4
55,24	1,663	55,37	1,659	1 1 9
59,78	1,546	59,77	1,547	0 0 1 8
78,58	1,217	78,68	1,216	1 1 1 8
80,98	1,186	80,99	1,187	1 0 2 2
$a =$ 3,945		$a =$ 3,932		
$c =$ 27,842		$c =$ 27,855		

Les mélanges de départ sont constitués de sesquioxyde de bismuth préalablement porté à 500°C et d'oxyde de calcium obtenu par décomposition *in situ* du carbonate correspondant. Chaque échantillon est défini par x, fraction molaire d'oxyde de calcium dans le mélange. L'analyse radiocristallographique des produits trempés à l'issue de chaque traitement thermique permet l'identification des phases. A la température de réaction, fixée à 650°C, les domaines suivants peuvent être mis en évidence ;



— De $x = 0$ à 0,21, les produits trempés se montrent biphasés et constitués d'un mélange, en proportions variables, d'oxyde de bismuth monoclinique et d'une phase de symétrie rhomboédrique.

— Pour $0{,}22 < x < 0{,}31$, le cliché de diffraction X évolue progressivement définissant un domaine de solution solide correspondant à la phase préparée à plus haute température par Aurivillius [1]. La tableau I rassemble les données relatives aux spectres X des deux compositions limites, réalisés avec la radiation K_{α_1} du cuivre (indexation dans le système hexagonal).

Au-delà de la fraction molaire 0,31, les échantillons apparaissent à nouveau biphasés. Ils caractérisent la formation de composés qui se manifestent purs pour les valeurs successives de x :

— $x = 0{,}416$ correspondant a la formule 7 Bi_2O_3, 5 CaO ($Bi_{14}Ca_5O_{26}$);

— $x = 0{,}50$ » » » Bi_2O_3, CaO (Bi_2CaO_4);

— $x = 0{,}583$ » » » 5 Bi_2O_3, 7 CaO ($Bi_{10}Ca_7O_{22}$);

— $x = 0{,}70$ » » » 3 Bi_2O_3, 7 CaO ($Bi_6Ca_7O_{16}$).

L'ensemble de ces résultats permet de proposer une représentation de l'isotherme de 650°C du diagramme Bi_2O_3-CaO.

A cette température, la cinétique provoque des difficultés de réactions entre phases solides qui sont surmontées par un préchauffage à environ 780°C accompagné d'une homogénéisation suivie d'un recuit à 650°C pendant 48 h.

TABLEAU II

7 Bi_2O_3, 5 CaO		Bi_2O_3, CaO		5 Bi_2O_3, 7 CaO		3 Bi_2O_3, 7 CaO	
d	I	*d*	I	*d*	I	*d*	I
9,763	f	8,815	Mf	8,686	MF	9,301	f
8,882	Mf	8,280	Mf	5,621	Mf	8,560	Mf
4,486	Mf	5,940	MF	4,339	f	7,875	Mf
4,262	f	5,758	f	4,143	F	7,189	f
3,645	Mf	5,241	f	3,612	f	6,830	f
3,608	Tf	4,999	Mf	3,335	f	5,034	f
3,510	Mf	4,709	Mf	3,040	TF	4,975	Tf
3,447	Mf	4,408	Mf	2,995	TF	4,695	f
3,389	f	3,782	F	2,966	F	4,606	Mf
3,367	Mf	3,747	Mf	2,807	Mf	4,386	f
3,889	F	3,583	f	2,775	F	4,313	f
3,097	F	3,411	Mf	2,449	f	4,206	Mf
3,076	F	3,335	Tf	2,257	MF	4,148	Mf
3,038	F	3,314	Mf	2,216	Mf	3,965	Mf
2,985	Mf	3,252	MF	2,169	MF	3,939	Mf
2,940	Mf	3,220	f	2,027	F	3,887	Mf
2,870	f	3,178	Mf	1,932	Mf	3,806	Mf
2,694	F	3,142	TF	1,871	Mf	3,678	Mf
2,667	MF	3,068	Mf	1,805	MF	3,510	f
2,379	f	2,973	F	1,797	MF	3,473	f
2,369	Tf	2,935	MF	1,751	MF	3,430	Tf
2,325	Tf	2,837	f	1,735	Mf	3,351	f
2,287	Tf	2,800	Mf	1,726	MF	3,317	Mf
2,267	Tf	2,732	MF	1,717	MF	3,299	Tf
2,219	Tf	2,690	F	1,654	Mf	3,284	f
2,179	f	2,653	f	1,635	F	3,263	f
2,142	f	2,504	MF	1,575	Tf	3,231	f
2,062	Mf	2,422	f	1,547	MF	3,200	f
2,042	Tf	2,381	Tf	1,542	Mf	3,129	Mf
2,018	Mf	2,330	Mf			3,086	MF
2,011	f	2,313	Mf			2,980	F
1,981	f	2,237	Mf			2,873	MF
1,971	Tf	2,225	Mf			2,820	MF
1,947	Tf	2,205	f			2,767	Mf
1,935	MF	2,149	f			2,710	f

Pour chacune des phases ainsi mises en évidence, la réalisation d'un cliché de diffraction à 650°C permet de vérifier l'efficacité des trempes.

Le tableau II fournit pour les quatre composés définis, les données des spectres de diffraction X à température ambiante.

En conclusion, cette étude à 650°C met en évidence l'existence de cinq phases solides : la solution solide rhomboédrique limitée au domaine compris entre 0,22 et 0,31 (en fraction molaire d'oxyde de calcium) et successivement quatre phases inédites de formule $Bi_{14}Ca_5O_{26}$; Bi_2CaO_4; $Bi_{10}Ca_7O_{22}$ et $Bi_6Ca_7O_{16}$ pour des teneurs croissantes en CaO. Toutes les phases présentes à 650°C évoluent à plus haute température en formant exclusivement des solutions solides stables jusqu'à la fusion et qui feront l'objet d'une description détaillée.

(*) Séance du 17 juin 1974.

(1) B. Aurivillius, *Ark. Kem. Mineral. Geol.*, 16 A, n° 17, 1943, p. 1.
(2) E. M. Levin et R. S. Roth, *J. Res. Nation. Bur. Stand. Phys. and Chem.*, 68 A, n° 2, 1964, p. 197.
(3) J. C. Boivin, D. Thomas et G. Tridot, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1149.
(4) J. C. Boivin, D. Thomas et G. Tridot, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 1105.
(5) J. C. Boivin et G. Tridot, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 865.

École Nationale Supérieure de Chimie de Lille
(Laboratoire de Cristallochimie)
et
Laboratoire de Chimie minérale appliquée
de l'Université de Lille I,
B. P. n° 40,
59650 *Villeneuve d'Ascq.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude par spectroscopie de vibration du cation* $FeCl_2(H_2O)_4^+$ *dans* $SbCl_6$, $FeCl_3$, 8 H_2O *et* $FeCl_3$ 2 H_2O. Note (*) de MM. **Mohamed Taghi Kossar-Nechan** et **Jacques Rozière**, présentée par M. Gaston Charlot.

L'étude par spectroscopie infrarouge de l'hydrate $FeCl_3$ 2 H_2O montre qu'il doit se formuler en fait $|FeCl_2(H_2O)_4|^+ FeCl_4^-$. La comparaison avec les spectres de vibration des complexes apparentés $|FeCl_2(DMSO)_4|^+ FeCl_4^-$ et $|FeCl_2(H_2O)_4|^+ SbCl^6$ permet l'attribution des vibrations fondamentales de l'ion $|FeCl_2(H_2O)_4|^+$.

La composition particulaire des solutions aqueuses de trichlorure de fer ainsi que la nature des particules présentées ont fait l'objet d'études diverses. Très récemment la présence prédominante des ions $FeCl_4^-$ accompagnée d'une quantité appréciable de cations $|FeCl_2(H_2O)_4|^+$ a été démontrée par spectroscopie Raman ([1]). Par contre en ce qui concerne l'état solide bien que l'existence d'un nombre important d'hydrates (à 2; 2,5; 3,5 et 6 molécules d'eau) ait été reconnue depuis longtemps ([2]), il n'existe que peu de données structurales; seule la structure cristalline de l'hexahydrate a été obtenue ([3]). Le but de notre travail est l'étude des conditions de formation, la mise en évidence des structures définies des hydrates cristallisés et de déterminer dans quelle mesure ces structures peuvent être reliées aux espèces stables présentes en solution.

Dans cette Note nous présentons les résultats de l'étude infrarouge du dihydrate $FeCl_3$, 2 H_2O ainsi que les spectres des complexes apparentés $FeCl_2$, 2 DMSO et $FeCl_3$ $SbCl_5$, 8 H_2O,... Ces derniers complexes ont fait l'objet d'études en spectroscopie Raman [([4]), ([5])] dont le résultat est l'attribution de ν_{FeO} à 441 et 420 et ν_{FeCl} à 272 et 259 cm^{-1}.

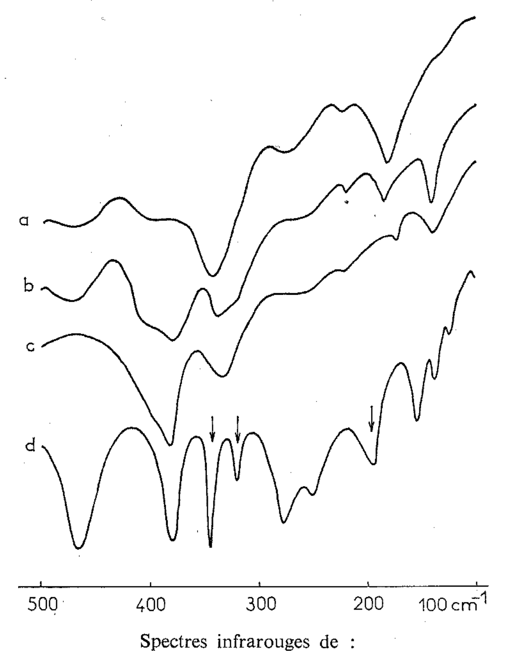
Les spectres infrarouges à température ambiante entre 500 et 80 cm^{-1} des hydrates $FeCl_3$, 2 H_2O, $FeCl_3$, 2 D_2O, $SbCl_5$ $FeCl_3$, 8 H_2O et du complexe $FeCl_3$, 2 DMSO sont représentés sur la figure. Les spectres Raman obtenus pour ces deux derniers complexes sont en accord avec les résultats des travaux antérieurs [([4]) et ([5])] et n'ont pas été représentés ici. Les fréquences et leurs attributions proposées sont rassemblées dans le tableau.

HYPOTHÈSES STRUCTURALES. — L'une des questions qui se pose est de savoir si le dihydrate du trichlorure de fer est moléculaire ou ionique. Le premier cas est celui des dihydrates du trifluorure de bore ([6]) ou du tribromure de gallium ([7]), le motif de base étant tétraédrique $(H_2O-MX_3)H_2O$.

Le deuxième cas est celui du cristal $FeCl_3$, 2 DMSO dont la structure par diffraction de rayons X montre qu'il est constitué d'ions $FeCl_4^-$ tétraédriques et d'octaèdres $|FeCl_2(DMSO)_4|^+$ ([8]).

Si cette dernière hypothèse est vérifiée, le dihydrate peut être considéré comme un sel du cation dichlorotétraquo fer (III) de même que $FeCl_3$, 6 H_2O, c'est-à-dire $|FeCl_2(H_2O)_4|^+ Cl^-$, $2H_2O$ ([3]), et $FeCl_3$ $SbCl_5$, $8H_2O$, c'est-à-dire $|FeCl_2(H_2O)_4|^+ SbCl_6^-$, 4 H_2O ([9]), et répond à la formule générale $|FeCl_2(H_2O)_4|^+ X^- \, x\, H_2O$ avec $X = Cl^-$, $FeCl_4^-$ ou $SbCl_6^-$.

ANALYSE VIBRATIONNELLE DES DEUX MODÈLES. — L'analyse vibrationnelle d'un complexe tétraédrique MX_3-OH_2 a été développée dans un article précédent relatif aux hydrates des trihalogénures de gallium ([10]). En particulier on a montré en ce qui concerne les vibrations de valence d'un motif OMX_3 que les vibrations ν_{deg} MX_3 et ν_s MX_3 sont respectivement à des fréquences voisines mais *sensiblement plus élevées* que les vibrations ν_3 et ν_1 du tétraèdre MX_4^-.



Spectres infrarouges de :

(*a*) | $FeCl_2(H_2O)_4$ |⁺ $SbCl_4^-$, 4 H_2O; (*b*) $FeCl_3$, 2 H_2O;
(*c*) $FeCl_3$, 2 D_2O; (*d*) | $FeCl_2(DMSO)_4$ |⁺ $FeCl_6^-$.

Les bandes marquées d'une flèche proviennent de la partie organique du cation.

On ne possède pas de données spectroscopiques sur des complexes contenant le squelette $OFeX_3$, mais on peut supposer que ces remarques s'y appliquent aussi bien, surtout si on considère que les vibrations des anions tétraédriques $FeCl_4^-$ et GaCl $_4^-$([11]) sont à des fréquences voisines.

Le second système est plus complexe, puisque la structure fait appel à un nombre d'atomes double du précédent mais l'analyse peut en être facilitée, si on considère séparément les vibrations des ions qui le constituent. En particulier, les vibrations de l'ion $FeCl_4^-$ sont parfaitement connues et peuvent suffire à fixer le choix de la structure. D'autre part la comparaison avec des composés concernant $FeCl_2$ $(H_2O)_4^+$ (ou le squelette $FeCl_2O_4$) doit permettre d'identifier les vibrations de ce cation.

ATTRIBUTIONS. — La multiplicité des bandes observées dans les spectres infrarouges de $FeCl_3$, 2 H_2O et $FeCl_3$, 2 D_2O sutrout dans le domaine où sont attendues les vibrations de valence $\nu_{(FeO)}$ et $\nu_{(FeCl)}$ permet de penser que la forme moléculaire où une seule molécule d'eau est coordinée à l'atome de fer *doit être rejetée*. De plus la présence de bandes

TABLEAU

Fréquences et attributions proposées

$FeCl_3, 2\,H_2O$	$FeCl_3, 2\,D_2O$	$\rho = \nu_H/\nu_D$	$SbCl_6^-\ FeCl_2\,(H_2O)_4^+$	Attributions
480 M	–	1,26	475 M	$\rho\,(H_2O)$
405 ep	390 ep	1,04	400 M	$\nu\,(FeO)$
380 TF	380 TF	–	350 TF	$\nu_3 FeCl_4^-$; $\nu_3 SbCl_6^-$
345	330	1,05	–	$\nu\,(FeO)$
325 ep	–	–	–	$\nu_1 FeCl_4^-$
270 ep	270 M	–	280 M	$\nu\,(FeCl)$
225 f	225 f	–	220 f	δ ClFeCl
190 M	180 f	1,06	180	$\delta\,(OFeO)$; $\nu_4 SbCl_6^-$
138 M	140 F	–	–	$\nu_4 FeCl_4^-$

caractéristiques de l'ion $FeCl_4^-$ à 380 cm^{-1} (ν_3) 325 cm^{-1} (ν_1) et 138 cm^{-1} *confirme l'hypothèse d'une structure ionique* : $FeCl_4^- \mid FeCl_2\,(H_2O)_4 \mid^+$. Une autre confirmation est la similitude des spectres et des fréquences de ce composé et de $\mid FeCl_2(H_2O)_4 \mid^+ SbCl_6^-$ dans le même domaine.

Dans les spectres de $FeCl_3$, 2 H_2O et $FeCl_3$, 2 D_2O sur les 9 bandes observées, 4 sont sensiblement affectées par la deutériation. La bande de fréquence plus élevée à 480 cm^{-1} disparaît totalement dans le spectre de $FeCl_3$, 2 D_2O. Il est probable que la vibration ν_3 de $FeCl_4^-$ masque la bande correspondante dans $FeCl_3$, 2 D_2O. Le déplacement isotopique, important, ($\rho \simeq 1{,}26$) permet de l'attribuer sans ambiguïté à une libration de l'eau. Les trois autres se déplacent faiblement ($\rho \simeq 1{,}06$) ces rapports sont compatibles avec ceux attendus pour des translations de l'eau ($\rho = m\,D_2O/m\,H_2O$) et peuvent être attribuées à des vibrations mettant en jeu les atomes d'oxygène : 405 et 345 cm^{-1} à $\nu_{(FeO)}$ et 190 cm^{-1} à $\delta_{(OFeO)}$. 5 bandes ne sont pas affectées par la deutériation et proviennent de mouvements mettant en jeu les atomes de chlore, 3 bandes ont déjà été identifiées et sont attribuées à $FeCl_4^-$. Les deux autres à 270 et 225 cm^{-1} doivent provenir de vibrations de valence et de déformation du groupe Cl-Fe-Cl dans l'ion $\mid FeCl_2\,(H_2O)_4 \mid^+$.

Dans le complexe $\mid FeCl_2\,(H_2O)_4 \mid^+ SbCl_6^-$, 4 H_2O, l'octaèdre a approximativement la symétrie D_4h ([9]) et on peut penser qu'au vu de la similitude des spectres cet ion a la même géométrie (*trans*) dans $FeCl_3$ 2 H_2O, mise aussi en évidence dans l'hexahydrate.

Dans cette hypothèse on peut proposer les attributions suivantes : 405-345 cm^{-1} à $\nu_{(FeO)}\,E_u$, 270 cm^{-1} à $\nu_{(FeCl)}\,A_{2u}$, 225 cm^{-1} à $\delta_{(ClFeCl)}\,E_u$, 190 cm^{-1} à $\delta_{(OFeO)}\,E_u$ ou A_{2u}. Il faut remarquer que ces attributions peuvent être comparées à celles proposées pour le spectre Raman du même ion dans $FeCl_3$, 6 H_2O ([5]) et reprises par ([1]) : 418-298 cm^{-1} à $\nu_{(FeO)}\,A_1 g$ et $B_1 g$, 255 cm^{-1} à $\nu_{(FeCl)}\,A_1 g$ et 240 et 151 cm^{-1} aux déformations $B_2 g$ et $E g$.

L'ensemble de ces résultats implique que la liaison FeCl est beaucoup moins forte dans le complexe octaédrique $\mid FeCl_2\,(H_2O)_4 \mid^+$ que dans l'anion $FeCl_4^-$ puisque les fréquences observées conduisent à une constante de force Fe-Cl dans l'ion octaédrique, plus de moitié inférieure à celle de l'ion tétraédrique $FeCl_4^-$. Dans le complexe analogue $FeCl_4^- \mid FeCl_2\,(DMSO)_4 \mid^+$ où les fréquences $\nu_{(FeCl)}$ du complexe octaédrique sont

trouvées ([5]) à des valeurs voisines (280 cm^{-1} (infrarouge - 259 cm^{-1} (Raman)) les vibrations du tétraèdre à 384 cm^{-1} et 336 cm^{-1} les distances respectives sont d (FeCl) oct = 2,37 Å et d (FeCl) tét = 2,16 Å ([4]) et ([8]).

La structure du dihydrate du trichlorure de fer s'apparente donc à celles déjà connues des complexes $FeCl_3$, 2 DMSO ou $FeCl_4^-$ $|FeCl_2 (DMSO)_4|^+$ et $FeCl_3$ $SbCl_6$, 8 H_2O ou $SbCl_6^-$ $|FeCl_2(H_2O)_4|^+$ 4 H_2O.

L'ion $|FeCl_2 (H_2O)_4|^+$ se retrouve à la fois dans le dihydrate et l'hexahydrate du trichlorure de fer solide, il n'est donc pas étonnant qu'il soit un des constituants majeurs des solutions.

(*) Séance du 1er juillet 1974.

([1]) S. K. Sharma, *J. Chem. Phys.*, 60, 1974, p. 1369.
([2]) B. Roozeboom, *Z. Phys. Chem.*, 10, 1892, p. 477.
([3]) M. D. Lind, *J. Chem. Phys.*, 47, 1967, p. 990.
([4]) S. A. Cotton et J. F. Gibson, *J. Chem. Soc.*, (A), 1971, p. 1960.
([5]) S. A. Cotton et J. F. Gibson, *J. Chem. Soc.*, (A), 1971, p. 1963.
([6]) W. B. Bang et G. B. Carpenter, *Acta Cryst.*, 17, 1964, p. 742.
([7]) M. T. Bories, J. Rozière et A. Potier, *J. C. S. Chem. Com.*, 1971, p. 273.
([8]) M. J. Bennette, S. A. Cotton et D. L. Weaver, *Acta Cryst.*, 23, 1967, p. 581.
([9]) A. Ferrari, L. Cavalca et M. E. Tanni, *Gazzetta*, 87, 1957, p. 22.
([10]) J. Rozière, M.T. Rozière-Bories, A. Mantéghetti et A. Potier, *Can. J. Chem.* (à paraître).
([11]) L. A. Woodward et M. J. Taylor, *J. Chem. Soc.*, 1960, p. 4473.

Laboratoire des Acides minéraux, L. A. 79,
associé au C. N. R. S.,
Université des Sciences et Techniques du Languedoc,
place Eugène-Bataillon,
34060 *Montpellier-Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Sulfates triples d'étain* (IV). Note (*) de MM. **René Perret, Pierre Couchot, Bernard Bouteiller** et Mme **Aline Thrierr-Sorel**, présentée par M. Louis Néel.

Les sulfates doubles d'étain (IV) $M^{II}Sn(SO_4)_3$ se combinent aux sulfates alcalins pour donner deux séries distinctes de sulfates triples parfaitement définis, qui correspondent aux deux séries de sulfates doubles formés par les sulfates des métaux trivalents de la famille de $Fe_2(SO_4)_3$ avec ces mêmes sulfates alcalins.

Un récent travail nous a permis de montrer les analogies existant entre les deux formes cristallines du sulfate ferrique et les sulfates doubles d'étain (IV)$M^{II}Sn(SO_4)_3$, M^{II} = Mg, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd : tous ces sels doubles cristallisent dans une maille rhomboédrique, à l'exception de celui du cuivre, qui est monoclinique ([1]). Ce résultat nous a conduits à

TABLEAU I

	a (Å)	α	v (Å³)
K [MgSn] $(SO_4)_2$	8,461	33°09′	161
K [MnSn] $(SO_4)_2$	8,518	33 10	165
K [CoSn] $(SO_4)_2$	8,453	33 09	161
K [NiSn] $(SO_4)_2$	8,460	32 55	159
K [CuSn] $(SO_4)_2$	8,458	33 05	161
K [ZnSn] $(SO_4)_2$	8,465	33 03	160
K [CdSn] $(SO_4)_2$	8,641	32 39	167
Rb [MgSn] $(SO_4)_2$	8,781	32 06	170
Rb [MnSn] $(SO_4)_2$	8,815	32 19	174
Rb [CoSn] $(SO_4)_2$	8,776	32 04	169
Rb [NiSn] $(SO_4)_2$	8,796	31 52	168
Rb [CuSn] $(SO_4)_2$	8,845	31 43	170
Rb [ZnSn] $(SO_4)_2$	8,796	32	169
Rb [CdSn] $(SO_4)_2$	8,903	32	176
Cs [MgSn] $(SO_4)_2$	9,261	30 45	184
Cs [MnSn] $(SO_4)_2$	9,260	30 53	186
Cs [CoSn] $(SO_4)_2$	9,265	30 38	183
Cs [NiSn] $(SO_4)_2$	9,278	30 29	182
Cs [CuSn] $(SO_4)_2$	9,288	30 35	184
Cs [ZnSn] $(SO_4)_2$	9,254	30 33	182
Cs [CdSn] $(SO_4)_2$	9,347	30 41	189
Tl [MgSn] $(SO_4)_2$	8,775	32 12	171
Tl [MnSn] $(SO_4)_2$	8,824	32 12	173
Tl [CoSn] $(SO_4)_2$	8,785	32 04	170
Tl [NiSn] $(SO_4)_2$	8,807	31 52	169
Tl [CuSn] $(SO_4)_2$	8,863	31 38	170
Tl [ZnSn] $(SO_4)_2$	8,807	31 58	170
Tl [CdSn] $(SO_4)_2$	8,920	31 54	176
σ	±0,005	±06′	±1

rechercher si ces sulfates doubles étaient également susceptibles de former, avec les sulfates alcalins, des composés définis analogues aux aluns anhydres $M^{I}Fe(SO_4)_2$ et aux sulfates doubles $M^{I}_3Fe(SO_4)_3$.

Au cours d'essais systématiques, nous avons essayé de préparer de tels composés par synthèse thermique : des mélanges de composition variable

$$(1-x)M^{II}Sn(SO_4)_3 + x\, M^I_2SO_4 \quad (0 < x < 1),$$

finement pulvérisés, sont chauffés en ampoules scellées sous vide, vers 300°C, pendant une quarantaine d'heures. L'examen des diffractogrammes des échantillons ainsi préparés a permis de caractériser jusqu'ici deux séries de composés qui se sont révélés purs pour des compositions correspondant à $x=0{,}50$ et $x=0{,}75$ et qui répondraient ainsi aux formules chimiques globales $M^I_2M^{II}Sn(SO_4)_4$ et $M^I_6M^{II}Sn(SO_4)_6$ pour M^I = Na, K, Rb, Cs, Tl.

TABLEAU II

	a (Å)	α	v (Å³)
$Na_6MgSn(SO_4)_6$........	8,376	107 36′	481
$Na_6MnSn(SO_4)_6$........	8,428	107 40	489
$Na_6CoSn(SO_4)_6$........	8,393	107 44	482
$Na_6NiSn(SO_4)_6$........	8,375	107 44	479
$Na_6CuSn(SO_4)_6$........	8,390	107 49	481
$Na_6ZnSn(SO_4)_6$........	8,385	107 46	480
$Na_6CdSn(SO_4)_6$........	8,512	108 30	491
$K_6MgSn(SO_4)_6$.........	8,989	109 25	560
$K_6MnSn(SO_4)_6$.........	9,010	109 21	566
$K_6CoSn(SO_4)_6$.........	8,981	109 40	554
$K_6NiSn(SO_4)_6$.........	8,980	109 37	554
$K_6CuSn(SO_4)_6$.........	8,996	109 44	555
$K_6ZnSn(SO_4)_6$.........	8,968	109 33	553
$K_6CdSn(SO_4)_6$.........	9,054	109 23	571
$Rb_6MgSn(SO_4)_6$........	9,305	110 12	603
$Rb_6MnSn(SO_4)_6$........	9,336	110 09	610
$Rb_6CoSn(SO_4)_6$........	9,315	110 22	601
$Rb_6NiSn(SO_4)_6$........	9,317	110 30	598
$Rb_6CuSn(SO_4)_6$........	9,373	110 21	613
$Rb_6ZnSn(SO_4)_6$........	9,374	110 15	616
$Rb_6CdSn(SO_4)_6$........	9,373	110 15	615
$Cs_6MgSn(SO_4)_6$........	9,714	110 40	673
$Cs_6MnSn(SO_4)_6$........	9,649	110 18	669
$Cs_6CoSn(SO_4)_6$........	9,723	110 42	673
$Cs_6NiSn(SO_4)_6$........	9,719	110 40	671
$Cs_6CuSn(SO_4)_6$........	9,722	110 47	671
$Cs_6ZnSn(SO_4)_6$........	9,706	110 42	670
$Cs_6CdSn(SO_4)_6$........	9,663	110 26	669
$Tl_6MgSn(CO_4)_6$........	9,288	110 38	589
$Tl_6MnSn(SO_4)_6$........	9,310	110 20	600
$Tl_6CoSn(SO_4)_6$........	9,291	110 10	592
$Tl_6NiSn(SO_4)_6$........	9,288	110 38	589
$Tl_6CuSn(SO_4)_6$........	9,321	110 42	593
$Tl_6ZnSn(SO_4)_6$........	9,296	110 32	593
$Tl_6CdSn(SO_4)_6$........	9,363	110 32	606
σ.....................	±0,005	±06′	±1

Les sulfates triples de la premières série $M^I_2M^{II}Sn(SO_4)_4$ forment une famille de composés isotypes. L'allure générale de leurs diffractogrammes conduit à les rapprocher des aluns anhydres rhomboédriques (R 32; Z=1) [(2), (3), (4)]. Le tableau I regroupe les valeurs

des paramètres des mailles obtenues après affinement. Toutefois, comme l'indiquent par ailleurs des mesures de densité, la maille ainsi définie ne peut contenir qu'un demi-groupement formulaire $M^{I}_{2}M^{II}Sn(SO_4)_4$. Cette difficulté paraît cependant pouvoir être levée si l'on admet que ces composés possèdent une structure non ordonnée, de type alun anhydre rhomboédrique (3), dans laquelle les ions Sn^{4+} et M^{2+} occuperaient de manière aléatoire des positions équivalentes; dans cette hypothèse, les formules chimiques de ces composés pourraient se représenter par une expression de la forme $M^{I}[M^{II}, Sn](SO_4)_2$. La forme ordonnée correspondante qui, si elle existe, devrait présenter des propriétés différentes, n'a pas encore été caractérisée.

Dans la deuxième série, les sulfates triples $M^{I}_{6}M^{II}Sn(SO_4)_6$ sont aussi apparemment tous isotypes entre eux. Leurs diffractogrammes de poudre présentent une grande analogie avec ceux des sulfates doubles $M_3M^{III}(SO_4)_3$ rhomboédriques (R 3; Z=2) antérieurement décrits [(5) à (8)], pour M^{III} = Al, Ga, In, Tl, Fe, V, Cr... . Comme nous l'avons déjà observé dans le cas des sulfates doubles de fer ou de vanadium (9), la forme cristalline, rhomboédrique ou monoclinique, du composé de départ ne paraît exercer aucune influence sur les propriétés des produits formés. Les valeurs affinées des paramètres cristallins sont rassemblées dans le tableau II. Comme le confirment des mesures de densité dans le toluène, sur des échantillons comprimés sous vide, il est possible cette fois-ci de loger un groupement formulaire par maille, sans pouvoir affirmer pour autant que cette famille de composés possède une structure effectivement ordonnée.

En conclusion, les sulfates doubles d'étain (IV) peuvent se combiner avec les sulfates alcalins pour former deux séries de sulfates triples qui correspondent aux sulfates doubles $M^{I}M^{III}(SO_4)_2$ et $M^{I}_{3}M(^{III}SO_4)_3$. Ces résultats confirment les analogies cristallochimiques existant entre les sulfates doubles d'étain (IV) et les sulfates de la famille de $Fe_2(SO_4)_3$.

(*) Séance du 1er juillet 1974.

(1) R. Perret et P. Couchot, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 85 et 507.
(2) G. Pannetier, J. M. Manoli et P. Herpin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 485.
(3) J. M. Manoli, *Thèse*, Paris, 1972.
(4) R. Perret et P. Couchot, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 55; *J. Less Common Metals*, 27 1972, p. 333.
(5) M. Saalfeld et M. Scholze, *Naturwiss. Dtsch*, 48, 1961, p. 596.
(6) J. Bernard, P. Couchot et F. Theobald, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 270.
(7) R. Perret, *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.*, 95, 1972, p. 159.
(8) R. Perret, J. Tudo et B. Jolibois, *J. Less. Common Metals*, 37, 1974, p. 9.
(9) R. Perret, A. Thrierr-Sorel et P. Couchot, *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.*, 95, 1972, p. 521.

R. P., B. B. et Mme A. T.-S. :
Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides, associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences Mirande,
6, *boulevard Gabriel,*
21000 *Dijon*;

P. C. :
Laboratoire de Chimie physique, Faculté des Sciences,
32, *rue Mégevand,*
25000 *Besançon.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Stéréochimie de l'addition des organomagnésiens aux α-cétoesters β-halogénés.* Note (*) de MM. **Michel Juy, Jean-Claude Combret** et **Philippe Coutrot**, présentée par M. Henri Normant.

La réaction des organomagnésiens non réducteurs sur les α-halogénopyruvates d'alkyle, effectuée à −78°C, est régiospécifique (carbonyle en α de la fonction ester) et stéréosélective. Le pourcentage d'induction asymétrique est fonction des groupements alkyle du substrat et de l'organométallique utilisé, de la nature de l'halogène et du solvant. L'utilisation de solvants complexants comme le THF et le HMPT, en augmentant notablement la stéréosélectivité de la réaction, permet l'accès aux diastéréoisomères (RS, RS) pratiquement purs.

Les esters des acides halogéno-3 pyruviques (I) peuvent subir un certain nombre de réactions compétitives en présence d'un organomagnésien. Nous ne présentons ici que l'étude stéréochimique de l'action des réactifs de Grignard non réducteurs dans les conditions où la réaction principale est l'addition de l'organométallique au groupement carbonylé. Cette régiosélectivité est observée avec les bromures de méthyl — et de phénylmagnésium lorsque la réaction est effectuée à — 78°C.

Nous obtenons ainsi, avec un rendement de l'ordre de 80 %, dans la plupart des cas, le produit d'addition de structure (II). La présence d'un centre chiral en α de la fonction carbonyle nous a permis d'observer la formation du mélange des halohydrines diastéréoisomères $(II)_E$ et $(II)_T$ en proportions variables suivant la nature du solvant, de l'halogène et des groupements alkyle R_1 et R_3 :

$$\underset{\text{(I)}}{R_1-\underset{X}{\underset{|}{CH}}-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-COOR_2} + R_3MgBr \rightarrow \underset{(II) = (II)_E + (II)_T}{R_1-\underset{X}{\underset{|}{CH}}-\overset{R_3}{\overset{|}{\underset{OH}{\underset{|}{C}}}}-COOR_2}$$

La configuration de chacun des composés $(II)_E$ et $(II)_T$ a été déduite de celle des époxydes $(III)_E$ et $(III)_Z$ obtenus par cyclisation.

$$\underset{(II)_T}{R_1-\underset{X}{\underset{|}{CH}}-\overset{R_3}{\overset{|}{\underset{OH}{\underset{|}{C}}}}-COOR_2} \xrightarrow[\text{éther ou THF}]{\text{HNa}} \underset{(III)_Z}{R_1-CH-C(R_3)-COOR_2 \text{ (CH–C ponté par O)}}$$

Nous avons alors appelé $(II)_E$ l'halohydrine (RS, SR) conduisant à l'époxyde $(III)_E$ (entgegen) et $(II)_T$ (RS, RS), celle correspondant à l'époxyde $(III)_Z$ (zusammen).

La structure $(III)_E$ ou $(III)_Z$ des époxydes de cyclisation est déterminée par étude RMN de ces composés. Elle est établie pour $R_3 = CH_3$ par comparaison avec les études antérieures ([1]). Pour $R_3 = C_6H_5$, nous n'avons pu confirmer de façon certaine la géométrie des époxydes formés [étude en cours ([2])].

Nous avons cependant attribué la structure $(III)_E$ à l'époxyde dont le signal RMN de l'hydrogène porté par le pont époxydique est le plus déblindé, ce qui correspond aux données connues ralatives à l'influence des groupements phényle ou ester sur un hydrogène placé en *cis* [(1), (3)].

TABLEAU I

$$\text{(I)}\quad R_1-\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{CH}}-\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}-COOR_2+CH_3MgBr \xrightarrow{\text{Ether}} R_1-\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{CH}}-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}}}-COOR_2 \quad \text{(II)}$$

R_1	R_2	X	Rdt % en (II) distillé	% relatif des diastéréo-isomères (dans le produit brut) $(II)_T$	$(II)_E$
CH_3	iso C_3H_7	Cl	74	81	19
C_2H_5	»	»	78	74	26
iso C_3H_7	»	»	81	39	61
»	CH_3	»	90	40	60
»	C_2H_5	»	88	41	59
tert C_4H_9	iso C_3H_7	»	80	18	82
C_6H_5	C_2H_5	»	90	52	48
CH_3	iso C_3H_7	Br	84	100	0
C_2H_5	»	»	80	98	2
iso C_3H_7	»	»	80	91	9

Les pourcentages relatifs de $(II)_E$ et $(II)_T$ sont établis par analyse CPV du mélange brut complété par l'étude RMN dans les cas où elle est possible. Les valeurs obtenues sont identiques ou très proches de celles fournies par l'analyse (CPV, RMN) du mélange des époxydes de cyclisation.

Avec CH_3MgBr dans l'éther, le rapport $(II)_E/(II)_T$ varie très nettement avec l'encombrement stérique de R_1 et la nature de l'halogène. Le groupe R_2 de l'ester ne semble pas avoir d'influence sur ce rapport (tableau I).

Pour C_6H_5MgBr dans l'éther, l'halohydrine $(II)_T$ est le composé majoritaire dans tous les cas. C'est le seul diastéréoisomère obtenu quand l'halogène de (I) est le chlore. Par contre, avec les pyruvates α-bromés, nous avons mis en évidence l'époxyde $(III)_E$ formé à partir de l'halohydrine $(II)_E$, cyclisée *in situ* (tableau II).

L'influence de la nature du solvant a été étudiée dans le cas de $R_3 = CH_3$ et fait apparaître une augmentation de la proportion de $(II)_T$ lorsqu'on passe de l'éther au THF et au HMPT (tableau III).

Nous reviendrons dans une étude plus complète sur l'interprétation de ces résultats. Nous pouvons cependant indiquer que nous avons écarté le modèle dipolaire de

Cornforth ([4]) en raison de la présence du groupement ester dans nos substrats. La variation très nette de la stéréoseléctivité de la réaction sous l'influence du solvant nous fait envisager la possibilité d'une solvatation du métal par l'halogène ou par le groupement ester dans l'éther. Par contre, dans le THF et le HMPT ces « modèles cycliques » ne peuvent exister et, dans ces cas, nos résultats peuvent s'interpréter en faisant intervenir les états de transition proposés par Felkin ([4]).

TABLEAU II

$$\text{(I)}\quad R_1-\underset{\substack{|\\ X}}{CH}-\underset{\substack{\|\\ O}}{C}-COOR_2+C_6H_5MgBr \xrightarrow{\text{Ether}} R_1-\underset{\substack{|\\ X}}{CH}-\overset{\substack{C_6H_5\\ |}}{\underset{\substack{|\\ OH}}{C}}-COOR_2 \quad (II)_T$$

R_1	R_2	X	Rdt % en $(II)_T$ distillé	% relatifs dans le produit brut $(II)_T$	$(III)_E$
CH_3..........	iso C_3H_7	Cl	76	–	–
C_2H_5.........	»	»	75	–	–
iso C_3H_7......	»	»	63	–	–
».........	CH_3	»	71	–	–
tert C_4H_9......	iso C_3H_7	»	51	–	–
CH_3..........	»	Br	72	95	5
C_2H_5.........	»	»	78	80	20
iso C_3H_7......	»	»	84	95	5
».........	CH_3	»	72	90	10

Du point de vue synthétique, le caractère stéréosélectif de cette réaction, qui peut être augmenté en utilisant des solvants complexants comme le THF ou le HMPT, constitue une préparation intéressante des composés (RS, RS) pratiquement purs.

TABLEAU III

Halohydrine obtenue $R_1-\underset{\substack{|\\ Cl}}{CH}-\underset{\substack{|\\ OH}}{C}(CH_3)-COOR_2$		Éther		THF		HMPT	
R_1	R_2	Rdt % en (II) distillé	$(II)_E/(II)_T$	Rdt % en (II) distillé	$(II)_E/(II)_T$	Rdt % en (II) distillé	$(II)_E/(II)_T$
CH_3	iso C_3H_7	74	19/81	83	6/94	–	–
C_2H_5	»	78	26/74	73	8/92	–	–
iso C_3H_7	CH_3	90	60/40	81	40/60	67	5/95
C_6H_5	C_2H_5	90	48/52	91	19/81	–	

(*) Séance du 8 juillet 1974.

([1]) J. Seyden-Penne, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 895; R. F. Borch, *Tetrahedron Letters*, 1972, p. 3761; M. C. Roux-Schmitt, J. Seyden-Penne et S. Wolfe, *Tetrahedron Letters*, 1972, p. 4965; J. Villieras, Communication personnelle.

([2]) Cl. Legris, *Thèse 3e cycle*, Paris, 1974.

([3]) A. Robert et A. Foucaud, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 2531; J. Villieras et J. C. Combret, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 236; C. C. Tung, A. J. Speziale et H. W. Frazier, *J. Org. Chem.*, 1963, 28, p. 1514; V. R. Valente et J. C. Wollfhagen, *J. Org. Chem.*, 1966, 31, p. 2509.

([4]) J. D. Morison et H. S. Mosher, *Asymetric Organic Reactions*, Prentice Hall, 1971.

Laboratoires de Synthèse organique :
Équipe de Recherche associée au C. N. R. S.,
4, *place Jussieu*,
Tour 44-45,
75230 *Paris-Cedex* 05
et
Faculté des Sciences et Technologie de Rouen,
76130 *Mont-Saint-Aignan*.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Quelques vinylaziridines et leurs réarrangements : importance de l'aspect stéréochimique.* Note (*) de M[me] **Armelle Sauleau**, MM. **Jean Sauleau, Hervé Bourget** et **Jean Huet**, présentée par M. Henri Normant.

Les auteurs décrivent la préparation de quelques aziridines vinyliques nouvelles et mettent en évidence l'influence de la stéréochimie sur leurs transformations en benzo-*b*-azépines, imines et pyrrolines-3.

A. Mode d'obtention des aziridines a partir d'α-amino-alcools α'-éthyléniques. — Les amino-alcools **1** et **1'** isomères de position, utilisés dans ce travail, résultent de la condensation d'amines $Z-NH_2$ sur des époxydes α-éthyléniques [1].

La technique de Wenker [2] s'est révélée inutilisable à cause de la sensibilité thermique des aziridines vinyliques obtenues. Par contre, la méthode de Okada [3] qui utilise les amino-alcools en solution dans l'acétonitrile à 0° et le bromure de triphénylphosphine, avec un excès de triéthylamine nous permet de synthétiser des aziridines de type **2** avec des rendements de l'ordre de 50 à 60 % (réaction I) :

R'-CH—CH-C(R)=CH₂ (époxyde) —Z-NH₂→ Z-NH-CH(R')-CH(OH)-C(R)=CH₂ (**1**) + HO-CH(R')-CH(NHZ)-C(R)=CH₂ (**1'**) → R'-CH(α)—CH(β)-C(R)=CH₂ (aziridine, N-Z) + $Ø_3PO$ (**2**)

Les époxydes *cis* et *trans* ont permis de préparer des amino-alcools de stéréochimie connue [1] puis des aziridines de configuration *thréo* et *érythro* ce qui confirme la stéréospécificité de la réaction I qui résulte d'une *trans* élimination.

Thréo — Erythro

Le mode d'isolement des diverses aziridines **2** est différent selon les substituants R' et les restes éthyléniques. Si les composés **2** *a* à **2** *d* et **2** *f* peuvent être purifiés par distillation, l'aziridine **2** *e* n'est obtenue dans un état de pureté convenable que par chromatographie préparative sur plaques d'alumine basique, permettant d'éliminer l'amino-alcool de départ et Φ_3 PO résiduel.

Lorsque $Z = C_2H_5$ ou $CH_2-\Phi$, les aziridines **2** *g* et **2** *h* particulièrement instables n'ont pu être isolées, même par chromatographie sur plaques, que dans un état de pureté voisin de 90 %.

TABLEAU I

Amino-alcools 1 et 1′				Stéréochimie des amino-alcools et des aziridines	Aziridines isolées			
N°	Z	R	R′		N°	É (°C/mmHg)	n^t_D	$J_{H\alpha-H\beta}$ (Hz)
1 *a*...	Φ	CH_3	CH_3	*érythro*	2 *a*...	51-52/$_{0,2}$	1,5270/$_{21}$	6,4
1 *b*...	Φ	CH_3	CH_3	*thréo*	2 *b*...	60/$_{0,1}$	1,5384/$_{21}$	3
1 *c*...	Φ	H	CH_3	*érythro*+*thréo*	2 *c*...	44-45/$_{0,2}$	1,5510/$_{21}$	–
1 *d*...	Φ	CH_3	C_2H_5	*érythro*	2 *d*...	60-62/$_{0,3}$	1,5258/$_{21,5}$	6,8
1 *e*...	Φ	CH_3	C_2H_5	*thréo*	2 *e*...	–	1,5339/$_{21,5}$	2,8
1 *f*...	Φ	H	C_2H_5	*érythro*+*thréo*	2 *f*...	50-52/$_{0,2}$	1,5501/$_{21}$	–
1 *g*...	$CH_2-\Phi$	CH_3	CH_3	*thréo*	2 *g*...	–	–	–
1 *h*...	C_2H_5	CH_3	CH_3	*érythro*+*thréo*	2 *h*...	–	–	–

Les aziridines obtenues sont identifiées par infrarouge, RMN et spectrométrie de masse. Leur stéréochimie est vérifiée en RMN, en particulier grâce aux constantes de couplages $J_{H_\alpha-H_\beta}$ (tableau I). Dans tous les cas, on observe J *érythro* > J *thréo* (4).

L'étude ultérieure de l'inversion de l'azote avec équilibre des deux diastéréoisomères permettra, peut-être, de définir totalement la configuration relative de ces aziridines.

B. TRANSFORMATIONS DES AZIRIDINES. — Des isomérisations thermiques d'aziridines éthyléniques en hétérocycles pentagonaux ou heptagonaux ont été décrites dans la littérature [(5) à (9)]. Nous étudions les transformations des composés **2**, soit lors de leur distillation, soit par simple passage à température ordinaire sur gel de silice, soit simplement au sein du milieu réactionnel à 0°.

1° *Réarrangements des aziridines isolées.* — *a.* Lorsque Z = Φ et avec un mélange des deux aziridines diastéréoisomères *érythro* et *thréo* **2** *c*, **2** *f* la distillation et la chromatographie sur gel de silice (solvants apolaires) permettent d'isoler l'aziridine *érythro* pure et une benzo-*b*-azépine **3**. L'application du même traitement aux aziridines *thréo* ou *érythro* (**2** *a*, **2** *b* et **2** *d*, **2** *e*) confirme ce résultat. Les configurations *thréo* se réarrangent en benzo-*b*-azépines **3**, alors que les configurations *érythro* sont stables dans ces conditions.

TABLEAU II

Benzo-b-azépines

R′, H, C, C, H, N, Ø, C=CH₂, R → R, N, H, R′

2b, 2c, 2e, 2f **3**

N°	R	R′	n^t_D
3b	CH_3	CH_3	1,5680/21
3c	H	CH_3	1,5867/21
3e	CH_3	C_2H_5	1,5597/21
3f	H	C_2H_5	1,5746/21

Les composés **3** ont été surtout préparés en faibles quantités par chromatographie sur plaques; la détermination de leurs constantes physiques est incomplète, seuls leurs indices de réfraction et leurs paramètres RMN ont pu être déterminés. Ces derniers sont en accord total avec ceux des benzo-*b*-azépines préparées par d'autres voies au laboratoire (10).

b. Lorsque Z est aliphatique : CH_2-Y avec Y = CH_3 ou Φ, les aziridines **2** *g* et **2** *h*, assez instables même à 0°, se transforment partiellement dans le milieu réactionnel en imines **4**, cette isomérisation pouvant être aisément suivie en RMN. Les imines formées s'hydrolysent ensuite progressivement avec libération d'aldéhydes. Un tel type de réarrangement a déjà été mis en évidence par divers auteurs [(11), (12)].

$$CH_3-CH\overset{}{—}CH-C(CH_3)=CH_2 \;(\text{cycle aziridine, N}-CH_2-Y) \longrightarrow CH_3-CH(N=CH-Y)-CH=C(CH_3)_2$$

Y = C_6H_5 : **2** *g* Y = C_6H_5 : **4** *g*

Y = CH_3 : **2** *h* Y = CH_3 : **4** *h*

2° *Réarrangements au sein du milieu réactionnel.* — La réaction I appliquée aux amino-alcools dérivés de l'aniline **5** et **5'** (1), entraîne, dès 0°, leur transformation en phényl-1 pyrrolines-3, sans que les aziridines correspondantes puissent être isolées. Ces dernières constituent cependant l'intermédiaire réactionnel.

5 : $C_6H_5-NH-CH_2-C(OH)(CH_3)-C(R)=CH_2$

5' : $HO-CH_2-C(CH_3)(NH-C_6H_5)-C(R)=CH_2$

→ [$CH_2—C(CH_3)—C(R)=CH_2$ (cycle aziridine, $N-C_6H_5$)] → pyrroline-3 : $H_3C-C=C-R$, $N-C_6H_5$

5 *a*, **5'** *a* : R = H **6** *a* : F = 91°C, Litt [(5), (13)], F = 89-90°C (éthanol)

5 *b*, **5'** *b* : R = CH_3 **6** *b* : F = 116°C, Litt [(14), (15)], F = 115°C (éthanol)

Après séparation de **5** et de **5'** par chromatographie préparative sur gel de silice, on vérifie que les amino-alcools primaires (type **5'**) tout comme les amino-alcools tertiaires (type **5**) conduisent à la même pyrroline-3. Cependant, si la transformation en composés **6** est totale dans le cas des amino-alcools **5'**, leurs isomères **5** se retrouvent, dans les mêmes conditions opératoires, en quantités notables en fin de réaction.

Les spectres RMN des pyrrolines **6** *a* et **6** *b* permettent de confirmer la position de la double liaison.

Cette Note préliminaire permet de mettre en évidence l'influence de la stéréochimie des aziridines vinyliques sur la nature des produits de transformations obtenus. Ces derniers résultent toujours de la coupure C—N du cycle aziridine.

L'extension de ce travail à d'autres aziridines disubstituées secondaires, tertiaires ainsi que l'étude de l'inversion de l'azote est actuellement envisagée.

(*) Séance du 8 juillet 1974.

(1) J. Sauleau, H. Bourget et J. Huet, *Comptes rendus*, 279, série C, 1974, p. 217.
(2) H. Wenker, *J. Amer. Chem. Soc.*, 57, 1935, p. 2328.
(3) I. Okada, K. Ichimura et R. Sudo, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 43, 1970, p. 1185.
(4) S. L. Manatt, D. D. Elleman et S. J. Brois, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 2220.
(5) P. Scheiner, *J. Org. Chem.*, 32, 1967, p. 2628.
(6) P. G. Mente, H. W. Heine et G. R. Scharoubim, *J. Org. Chem.*, 33, 1968, p. 4547.
(7) A. Mishra, S. N. Rice et W. Lwowski, *J. Org. Chem.*, 33, 1968, p. 481.
(8) E. L. Stogryn et S. J. Brois, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 605.
(9) R. S. Atkinson et C. W. Rees, *J. Chem. Soc.*, 1969, (C), p. 778.
(10) J. Bonnic, J. Huet, A. Lattes et H. Bouget, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 672.
(11) A. B. Turner, H. W. Heine, J. Irving et J. B. Bush Jr, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 1050.
(12) K. Gundermann, G. Holtmann, H. J. Rose et H. Schulze, *Chem. Ber.*, 93, 1960, p. 1632.
(13) S. Kojima, *J. Chem. Soc. Japan*, 57, 1954, p. 819.
(14) R. Lukes et J. Trojanek, *Chem. Listy*, 50, 1956, p. 1617.
(15) S. Kojima, *J. Chem. Soc. Japan*, 57, 1954, p. 371.

Laboratoire de Chimie pharmaceutique
U. E. R. médico-pharmaceutiques,
avenue du Professeur Léon-Bernard,
35043 *Rennes-Cedex.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE ORGANIQUE. — *Mise en évidence de différences de réactivité du chloro-*4 *phénol liquide suivant son état d'organisation.* Note (*) de MM. **Roger Lamartine** et **Robert Perrin**, transmise par M. Georges Champetier.

A la suite d'un certain nombre de travaux qui montrent que les liquides organiques peuvent présenter des modes d'organisation différents dans les mêmes conditions expérimentales, il est mis en évidence la différence de réactivité chimique d'un même liquide suivant les changements d'état qu'il a précédemment subis. Ainsi le chloro-4 phénol liquide obtenu à partir de la vapeur réagit moins vite vis-à-vis du chlore gazeux que le même produit obtenu à partir du solide. Une confirmation physicochimique de la différence des liquides étudiés est obtenue par spectrophotométrie infrarouge.

Les substances organiques qui ont une même constitution chimique et possèdent des structures cristallines différentes présentent le phénomène de polymorphisme. Cette définition qui est valable pour les substances solides semble pouvoir être étendue aux liquides [(1) à (4)]; dans ce cas on doit remplacer la propriété physique bien définie qu'est la structure cristalline et qui est caractéristique de l'état solide, par la notion d'ordre et d'arrangement des molécules. En effet, comme le font remarquer certains auteurs (5), les liquides

TABLEAU

Temps de réaction (mn)	x			$a-x$		
	(A)	(B)	(C)	(A)	(B)	(C)
2	0,23	–	0,13	0,77	–	0,87
3	0,37	–	0,30	0,63	–	0,70
4	0,47	0,46	0,40	0,53	0,54	0,60
5	0,56	0,55	0,49	0,44	0,45	0,51
6	0,65	–	0,51	0,35	–	0,49
7	–	0,71	0,63	–	0,29	0,37
8	0,76	0,76	–	0,24	0,24	–
10	0,84	–	0,79	0,16	–	0,21

x, nombre de molécules de dichloro-2.4 phénol formées.
$a-x$, nombre de molécules de chloro-4 phénol n'ayant pas réagi.
Chaque mesure correspond à une expérience.
Pour chaque expérience la totalité du mélange réactionnel est dosée par chromatographie en phase gazeuse.

organiques ne sont pas totalement désordonnés. Ubbelohde [(6), (7), (8)] a montré qu'au voisinage du point de fusion, le liquide conserve une certaine orientation propre à la phase cristalline d'origine. Dans ces conditions il est possible suivant « l'histoire » du

liquide, c'est-à-dire son origine et la façon dont il a été obtenu, d'envisager des différences de propriétés physiques et même de réactivité. C'est ce que nous avons essayé de mettre en évidence en étudiant la réaction de chloration par le chlore gazeux du chloro-4 phénol liquide.

Le chloro-4 phénol se prête bien à une telle étude puisqu'à l'état solide cette substance présente deux variétés polymorphiques. De ce fait nous avons pu obtenir trois types de

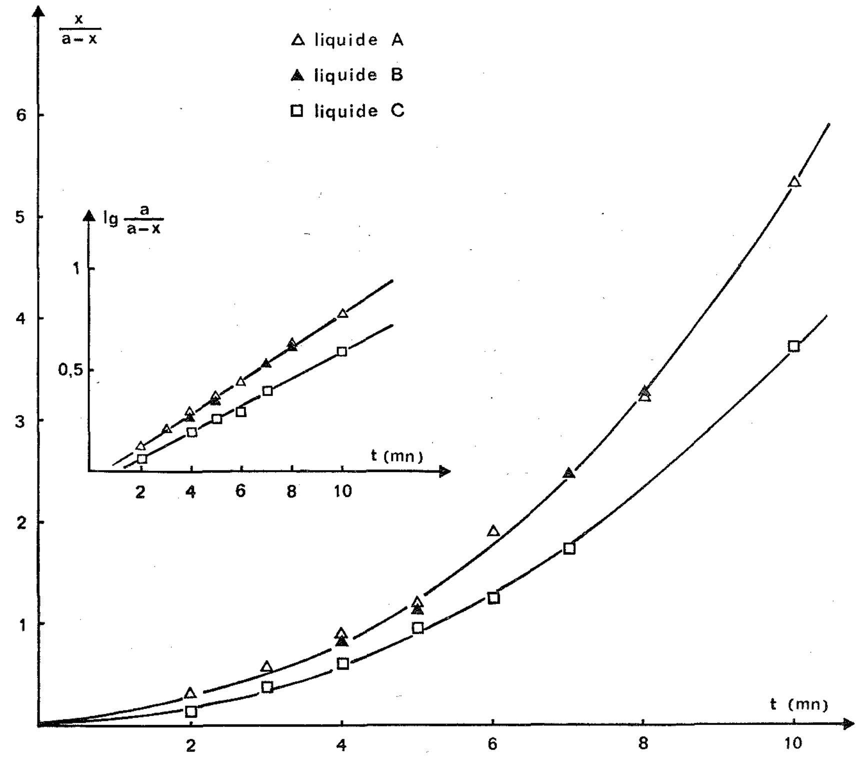


Fig. 1. — Réactivité comparée des liquides (A), (B) et (C).

liquide différents notés A, B et C qui ont respectivement subi les changements d'état suivants :

(A) liquide-vapeur-liquide-solide stable-liquide;

(B) liquide-vapeur-liquide-solide métastable-liquide;

(C) liquide-vapeur-liquide.

Le passage de l'état solide à l'état liquide s'obtient en chauffant la variété considérée quelques degrés au-dessus de son point de fusion. Le chloro-4 phénol stable fond à 43,45°C alors que la variété métastable fond à 34,65°C. Les liquides (A), (B) et (C) ainsi obtenus sont portés à 0°C, mis sous vide puis en présence de chlore gazeux sec. Dans tous les cas il se forme du dichloro-2.4 phénol.

Conformément aux résultats du tableau et aux courbes de la figure 1 nous observons que les deux liquides (A) et (B) issus des formes stable èt métastable réagissent sensiblement de la même façon selon une loi cinétique d'ordre 1 alors que le liquide n'ayant pas repris l'état cristallisé après sa vaporisation et sa recondensation réagit selon la même loi mais moins vite.

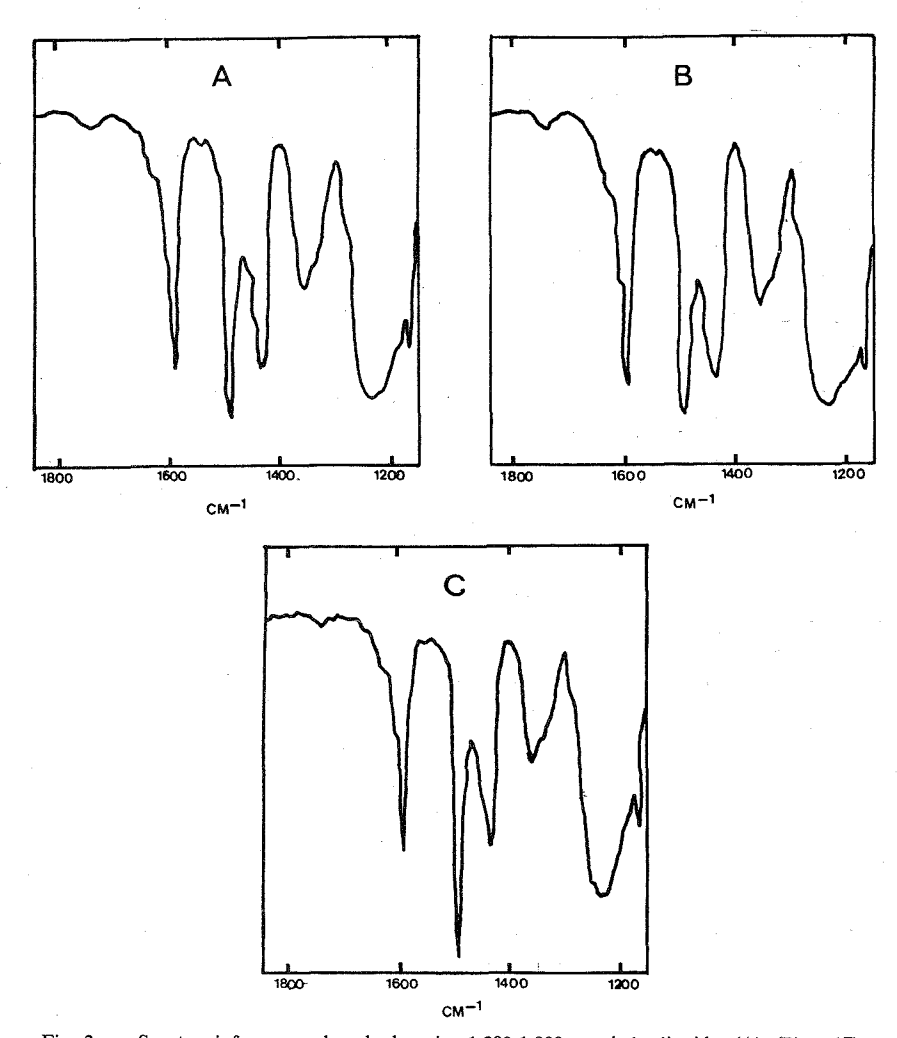


Fig. 2. — Spectres infrarouges dans le domaine 1 200-1 800 cm^{-1} des liquides (A), (B) et (C).

L'examen des spectres infrarouges des liquides (A), (B) et (C) confirme les résultats précédents. En effet, on observe qu'entre les liquides (A), (B) et (C) il existe des différences d'absorption dans le domaine 1 400-1 600 cm^{-1} (*fig.* 2). Les intensités relatives des bandes d'absorption à 1 430, 1 490 et 1 590 cm^{-1}, qui sont les mêmes pour les liquides (A) et (B), sont modifiées pour le liquide (C). Naturellement ce résultat ne montre pas directement

le changement d'organisation du liquide mais la répercussion de ce changement sur la molécule.

Ainsi la spectrophotométrie infrarouge permet de repérer des différences dans les liquides organiques. Il y a tout lieu de penser que les différences observées correspondent à de faibles modifications de l'organisation du liquide. On notera cependant que ces modifications sont suffisantes pour conduire à une variation mesurable de la réactivité chimique. On a donc ici une preuve supplémentaire et pour l'état liquide, que la façon dont se présentent les molécules, vis-à-vis d'un même réactif, conditionne la réactivité. On peut remarquer enfin que c'est l'état le plus désorganisé qui réagit le plus lentement.

(*) Séance du 15 juillet 1974.

([1]) S. S. Urazovskii, *Dokl. Akad. Nauk S. S. S. R.*, 77, 1951, p. 1039.

([2]) S. S. Urazovskii, *Zh. fiz. Khim.*, 25, 1951, p. 426.

([3]) S. S. Urazovskii et I. A. Shcherbakov, *Zh. fiz. Khim.*, 22, 1948, p. 417.

([4]) V. T. Zlavyanskii, *Dokl., Akad. Nauk S. S. S. R.*, 58, 1947, p. 1077.

([5]) E. F. Westrum et J. P. McCullough, *Physics and Chemistry of the organic solid state*, D. Fox, M. M. Labes et A. Weissberger, Interscience, New York, 1, 1963, p. 105.

([6]) A. A. K. Al-Mahdi et A. R. Ubbelohde, *Proc. Roy. Soc.*, A 220, 1953, p. 143.

([7]) E. Mc Laughlin et A. R. Ubbelohde, *Trans. Faraday Soc.*, 53, 1957, p. 628.

([8]) A. R. Ubbelohde, *Nuovo Cimento*, Suppl., 1, 1955, p. 126.

Université Claude Bernard,
Groupe de Recherches sur les Phénols,
43, *boulevard du* 11-*Novembre*-1918,
69621 *Villeurbanne.*

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude expérimentale de surfaces monocristallines d'or d'orientation cristallographique* $\{110\}$ *au contact de solutions aqueuses.* Note (*) de Mlle **Antoinette Hamelin** et M. **Jean-Paul Bellier**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude des électrodes d'or monocristallines d'orientation cristallographique { 110 } au contact de solutions aqueuses d'halogénures alcalins montre que l'adsorption spécifique de l'anion entraîne un phénomène secondaire, son origine est discutée. Il semble lié à la présence d'une structure atomique lâche à la surface de l'électrode. Lors d'une comparaison avec les électrodes ayant d'autres orientations cristallographiques, il faudra tenir compte de ce phénomène.

Nous avons déjà publié certains de nos résultats concernant l'interphase or monocristallin/solutions aqueuses [(1) à (7)]. Les variations de la capacité différentielle en fonction du potentiel imposé à l'électrode C (V), et les variations du courant continu traversant l'interphase en fonction de ce potentiel I (V), ont été les deux fonctions étudiées et seront également envisagées dans ce travail. Les conditions expérimentales ont été données précédemment (7).

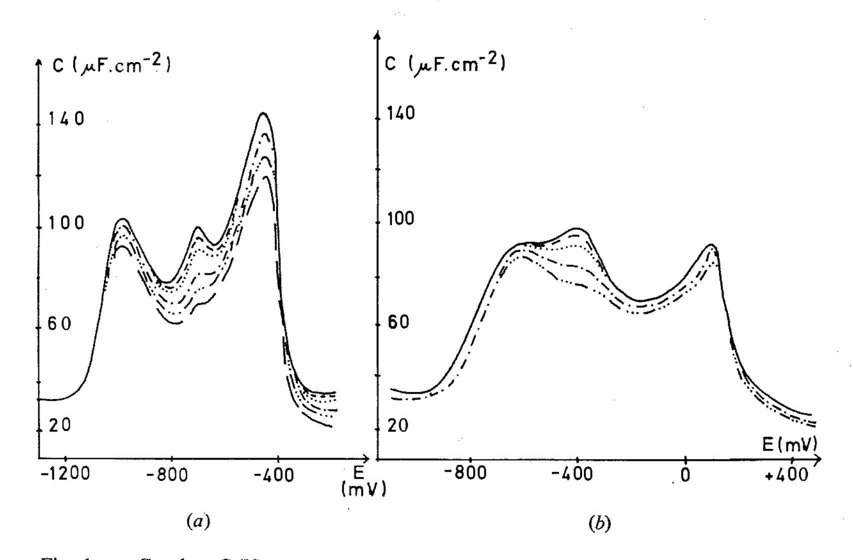


Fig. 1. — Courbes C (V) pour une surface d'orientation (110) à différentes fréquences : ——— 12, - - - - - 15, ... 20, —·—·—· 40, ··———··· 80 et — — — — 160 Hz.

(*a*) En solution KI 0,1 M; vitesse de balayage 3 mV.s⁻¹.

(*b*) En solution KBr 0,1 M; vitesse de balayage 17 mV.s⁻¹.

Les courbes C (V) pour les électrodes d'orientation (110), en milieu chlorure pour l'or (10) présentent deux pics largement séparés dans le domaine de potentiel, il est en de même pour l'argent en milieu sulfate (9). Il est intéressant de remarquer que deux métaux cubiques à faces centrées pour la même orientation cristallographique donnent des courbes C (V) présentant les mêmes accidents.

En milieu iodure, nous avons observé pour l'orientation cristallographique (110) aux fréquences les plus basses, non pas deux pics largement séparés dans le domaine de potentiel, mais trois ([6]). Le pic supplémentaire observé (aux quatre concentrations testées 0,1, 0,02, 0,01 et 0,005 M) est situé sur les courbes C (V) entre les deux pics d'adsorption. Contrairement à ceux-ci son amplitude varie fortement avec la fréquence dans le domaine des basses fréquences (de 12 à 180 Hz) où nous avons travaillé (*fig.* 1 *a*). Les potentiels des trois maximums sont indépendants de la fréquence utilisée. Pour des électrodes d'orientations (111) et (100) en milieu iodure on n'observe pas ce type de dispersion avec la fréquence.

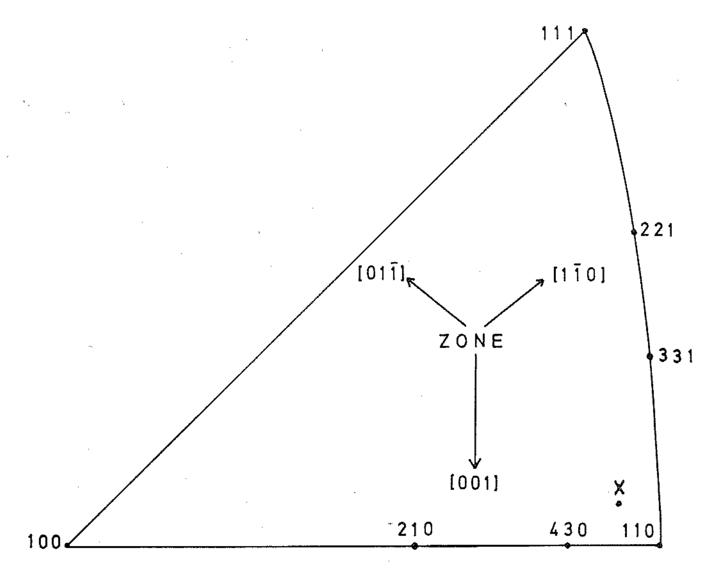


Fig. 2. — Triangle unitaire de la projection de référence (100) pour des cristaux cubiques. Étant donné le degré de symétrie élevé du métal un seul triangle est représenté.

En solution de bromure nous constatons pour des électrodes d'orientation (110) deux pics largement séparés, le plus cathodique se résolvant lui-même en deux composantes, l'amplitude de l'une varie fortement avec la fréquence (*fig.* 1 *b*).

En milieu chlorure, le potentiel du maximum du pic le plus cathodique dépend de la fréquence, il serait donc formé d'une part par le pic d'adsorption et d'autre part par le pic supplémentaire dont l'amplitude dépend de la fréquence, sa morphologie varie d'ailleurs un peu d'un essai à l'autre dans ce milieu.

Afin de connaître l'origine du pic supplémentaire nous avons étudié plusieurs orientations sur les zones [001] et [1$\bar{1}$0] (*fig.* 2). Nous avons alors utilisé des solutions d'iodure de potassium dixième molaire. Les courbes C (V) des électrodes d'orientations (331) et (221), se trouvant sur la zone [1$\bar{1}$0] et (331) à 13°16′ de (110), présentent peu de dispersion avec la fréquence. La courbe de l'orientation (430), qui se trouve sur la zone [001] à 8 degrés du plan (110) présente un pic dont l'amplitude et le potentiel dépendent de la fréquence (*fig.* 3 *a*, *b*). Ce phénomène n'est pas discernable pour le plan (210) qui est sur la zone [001] à 18°26′ du plan (110).

En travaillant dans les mêmes conditions avec un monocristal d'or X dont l'orientation de la surface se trouve à 4° de la zone [001] et à 4° de la zone [1$\bar{1}$0] (*fig.* 2), on observe sur les courbes C (V) un pic intermédiaire dépendant de la fréquence du signal alternatif employée. Donc en utilisant des électrodes d'or qui comprennent des rangées d'atomes ⟨ 10 ⟩ en grand nombre à leur surface, comme (110) et (430), nous avons fait apparaître le pic dont l'amplitude dépend de la fréquence.

Essayons de comprendre la nature du phénomène secondaire qui est à l'origine de l'apparition de ce pic. Sur les courbes I (V) dans les deux sens de balayage, on observe, aux potentiels des pics intermédiaires, des maximums de courant anodique et cathodique (6).

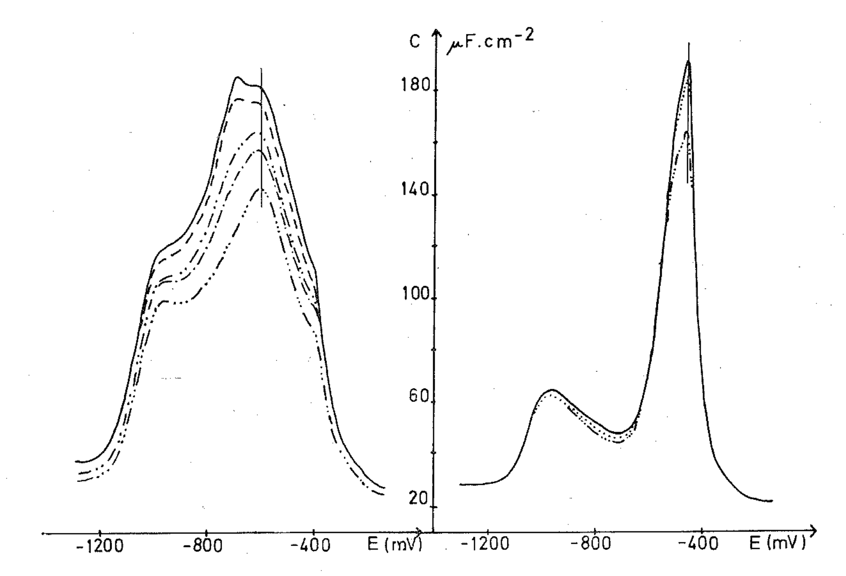


Fig. 3. — Courbes C (V) en solution KI 0,1 M; vitesse de balayage 3 mV.s^{-1}; fréquences : ——— 12, – – – – – 15, ... 20, —·· —·· 30, —·—·— 40 et ···—···— 80 hz.

(*a*) Pour une orientation (430); (*b*) Pour une orientation (331).

Les potentiels de ceux-ci ne sont pas influencés par le pH de la solution, nous n'avons donc pas affaire à la formation et à la réduction d'un composé oxygéné superficiel, d'autre part les quantités d'électricité correspondantes étant sensiblement égales dans les deux sens de balayage, on ne peut envisager une dissolution de l'électrode. En limitant le domaine de polarisation du côté cathodique à — 0,9 V (e. c. s.) en milieu iodure (*fig.* 4), ces quantités d'électricité ne sont pas modifiées, on ne peut donc penser à une interaction avec l'hydrogène, comme pour le plan (100) (7). Il pourrait y avoir transfert de charge (des anions adsorbés à l'or) alors que l'adsorption a déjà eu lieu sur certains sites; on aurait des interactions plus fortes qui seraient détruites lors du balayage en sens inverse; mais il paraît déraisonnable d'envisager la formation d'un composé chimique or-iodure après un premier pic d'adsorption, alors que pour des potentiels plus élevés, on observe un second pic de capacité qui a toutes les caractéristiques d'un pic d'adsorption.

Ce phénomène secondaire, qui entraîne une dispersion des courbes C (V) avec la fréquence, apparaît sur les courbes à des potentiels différents suivant le milieu étudié. Ce

phénomène et le premier pic d'adsorption sont presque simultanés en chlorure. Ce phénomène est d'autant plus marqué que l'adsorption est plus forte. Il est lié à la présence d'une structure atomique lâche à la surface de l'électrode, il ne semble pas avoir pour origine une réaction faradique.

D'après ce qui précède, on peut admettre que sous l'effet d'une forte adsorption la structure lâche d'une surface comprenant des marches ⟨ 10 ⟩ en grand nombre se modifie; ce qui pourrait, d'autre part, expliquer la moins bonne précision des résultats obtenus avec cette orientation.

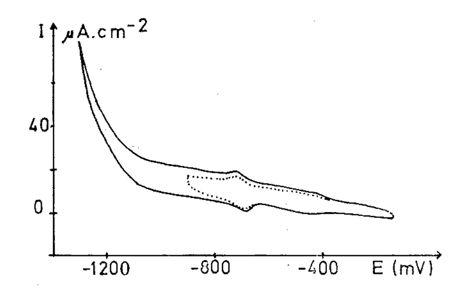


Fig. 4. — Courbes I (V), pour une surface d'orientation (110), en solution KI 0,1 M; vitesse de balayage 17 $mV.s^{-1}$.

Il est certain que lors d'une comparaison entre orientations cristallographiques, pour une meilleure compréhension du phénomène d'adsorption ionique, il faudra tenir compte de ce phénomène secondaire pour tous les plans cristallins pour lesquels il existe.

(*) Séance du 8 juillet 1974.

(1) J. Clavilier, A. Hamelin et G. Valette, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 221.
(2) A. Hamelin et M. Sotto, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 609.
(3) A. Hamelin et J. Lecœur, *J. Coll. Tchéco. Chem.*, 36, 1971, p. 714.
(4) A. Hamelin et J.-P. Bellier, *J. Electroanal. Chem.*, 41, 1973, p. 179.
(5) A. Hamelin et P. Déchy, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1450.
(6) A. Hamelin et P. Déchy, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 33.
(7) A. Hamelin et J. P. Bellier, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 371.
(8) P. Déchy, *Thèse 3e cycle*, Paris, 1973.
(9) G. Valette et A. Hamelin, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 295.
(10) J.-P. Bellier, *Thèse 3e cycle*, Paris, 1971.

Laboratoire d'Électrolyse du C. N. R. S.,
1, place Aristide-Briand,
92190 Meudon.

ÉLECTROCHIMIE. — *Sur la détermination de l'épaisseur des films formés par oxydation anodique du titane.* Note (*) de MM. **Ljubomir Arsov**, **Michel Froelicher**, **Michel Froment** et M[me] **Anne Hugot-Le-Goff**, présentée par M. Gaston Charlot.

On vérifie l'existence d'une relation linéaire $d = \alpha V + \beta$ entre l'épaisseur de films anodiques formés sur le titane, et la valeur de la tension d'oxydation. α est mesuré par deux méthodes distinctes : soit expérimentalement par interférométrie différentielle, soit à partir de l'ajustement statistique du pouvoir réflecteur du système métal-couche.

L'oxydation anodique de nombreux métaux valve, effectuée en milieu sulfurique, conduit à la formation de films dont l'épaisseur varie, en première approximation, linéairement avec la valeur de la tension anodique imposée. Nous nous proposons dans cette Note, de déterminer avec précision les valeurs des constantes intervenant dans cette loi linéaire — tout en vérifiant sa validité —, dans le cas de l'oxydation anodique du titane en solution sulfurique normale. Nous montrerons que ce résultat peut être obtenu grâce à l'analyse des propriétés réflectrices du système métal-couche en fonction de la longueur d'onde.

L'utilisation d'une méthode optique nécessite de définir, pour l'échantillon métallique à oxyder, un état de surface parfaitement reproductible, et de la plus haute qualité possible. Or dans le cas du titane, ce problème est suffisamment délicat pour que nous nous y arrêtions ici, avant d'aborder l'étude proprement dite de l'oxydation.

La meilleure technique de préparation de surface consiste en un polissage électrolytique à partir d'un traitement mécanique limité simplement au stade d'un papier 600 suiffé. Nous avons utilisé une solution de polissage mise au point par Rice et coll. ([1]), et de composition : 60 ml d'acide perchlorique, 540 ml d'alcool méthylique, et 350 ml d'éther monobutylique de l'éthylène glycol. Nous avons pu mettre en évidence le rôle très important de deux paramètres du polissage qui ne sont pas mentionnés dans la publication de Rice : il faut en effet, avec ce type de solution, bien définir d'une part les conditions hydrodynamiques à la surface. L'agitation doit être efficace, mais un excès de turbulences à la surface peut créer des inhomogénéités de polissage; il est important en pratique de positionner l'électrode tangentiellement aux lignes de flux d'électrolyte. D'autre part, nous fixons la température de la solution à — 10°C. Dans ces conditions en se plaçant à une tension de 25 V (ce qui correspond à une densité de courant de 0,1-0,2 A/cm^2) on obtient un bon polissage en un temps qui, suivant le degré de vieillisement de la solution, peut varier entre 2 et 7 mn. Au-delà, l'état de surface serait perturbé par des ondulations à l'intérieur des grains, et une anisotropie de dissolution de ces grains en fonction de leur orientation cristalline. Dans les conditions que nous avons retenues, on peut obtenir des surfaces dont la dénivellation quadratique moyenne σ, relative à la microgéométrie de l'intérieur des grains est de l'ordre d'une cinquantaine d'angstroms, alors que les dénivellations entre grains peuvent atteindre 400 Å; σ est obtenu par une méthode optique ([2]) et l'enregistrement mécanique du profil de la surface permet d'évaluer l'anisotropie de dissolution.

Ayant ainsi défini des conditions propres à l'obtention d'un état de surface reproductible et convenant aux études optiques, nous avons déterminé l'épaisseur des films anodiques en utilisant deux méthodes totalement distinctes, quoique faisant l'une et l'autre intervenir le pouvoir réflecteur du système métal-couche. Nous avons effectué des oxydations en

appliquant entre l'anode de titane et une cathode de platine, une tension continue que nous faisons varier entre 5 et 100 V. Sur la figure 1, nous avons reporté l'enregistrement du pouvoir réflecteur du système métal-couche, relatif à des électrodes oxydées à 20 et 100 V ainsi que celui du titane nu, ou du moins du titane tel que nous l'obtenons après polissage, c'est-à-dire recouvert d'une faible couche d'oxyde naturel. Ces enregistrements sont effectués par rapport à une référence optique d'aluminium, et ont été obtenus grâce à un spectroréflectomètre à sphère intégratrice, entre 0,25 et 2,5 µm. Il est naturellement impossible d'utiliser de façon directe une grandeur tirée de ces enregistrements, comme

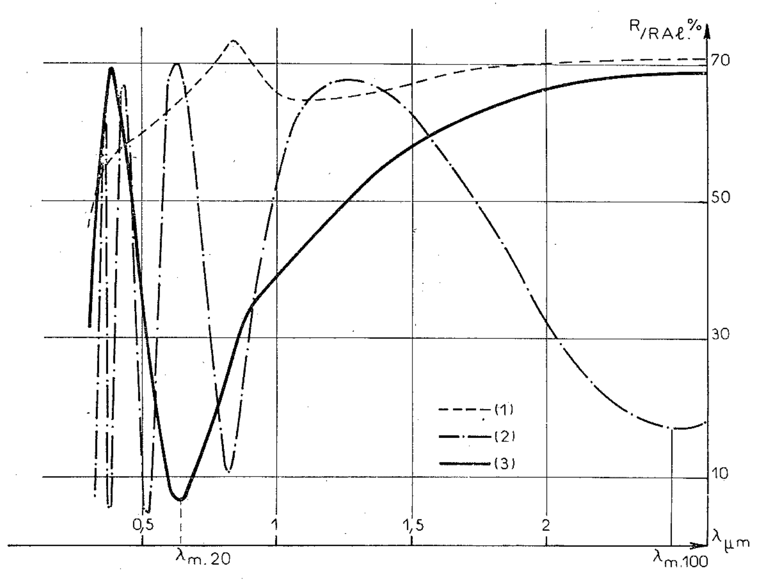


Fig. 1. — Pouvoir réflecteur, mesuré en fonction de la longueur d'onde, par rapport à une référence d'aluminium de :

(1) une surface de titane recouverte de son oxyde naturel;

(2) une surface de titane oxydée à une tension de 100 V en solution normale d'acide sulfurique ($d = 2\,500$ Å);

(3) une surface de titane oxydée à une tension de 20 V en solution normale d'acide sulfurique ($d = 500$ Å).

par exemple la longueur d'onde du premier minimum d'interférences λ_m, pour obtenir avec quelque rigueur une caractéristique — optique ou d'épaisseur — du film anodique. Il nous a paru cependant utile de donner ces enregistrements puisque nous avons pu constater encore très récemment, dans le cas de l'oxydation thermique du titane, une confusion dans l'esprit de certains auteurs qui assimilent des minimums interférentiels à des bande d'absorption de l'oxyde ([3]), bandes qui peuvent être observées directement (en réflexion diffuse) sur des poudres, mais en aucun cas lorsque l'on étudie des matériaux massifs.

Nous avons mis en évidence une relation linéaire entre la valeur de λ_m, et celle de la tension d'oxydation V, comme on peut le voir sur la figure 2. Nous avons utilisé cette relation pour une détermination expérimentale de la pente α, la loi de variation de l'épaisseur avec la tension anodique étant de la forme $d = \alpha\, V + \beta$.

Pour effectuer cette détermination expérimentale, nous recouvrons une partie de l'électrode oxydée à la tension V_1 (à laquelle correspond une longueur d'onde $\lambda_m = \lambda_{m_1}$) de vernis protecteur, puis nous portons cette électrode à une tension cathodique de l'ordre de — 1 V/ECS dans une solution sulfurique additionnée de 3,5 % de HF [5]. Pendant un temps assez bref, le courant reste cathodique et nous avons vérifié que dans ces conditions il y a dissolution superficielle de l'oxyde sans attaque du titane sous-jacent. Après cette opération, l'enregistrement du pouvoir réflecteur de la partie non protégée nous fournit une valeur de $\lambda_m = \lambda_{m_2}$; la couche restante est donc équivalente à une couche formée à la tension V_2. Il suffit de mesurer la dénivellation entre les deux parties de l'électrode, ce qui a été fait par interférométrie différentielle à deux ondes polarisée [4], après évaporation sur la surface d'un film d'Au-Pd, pour obtenir la valeur de l'épaisseur $d_{1,2} = \alpha (V_1 - V_2)$.

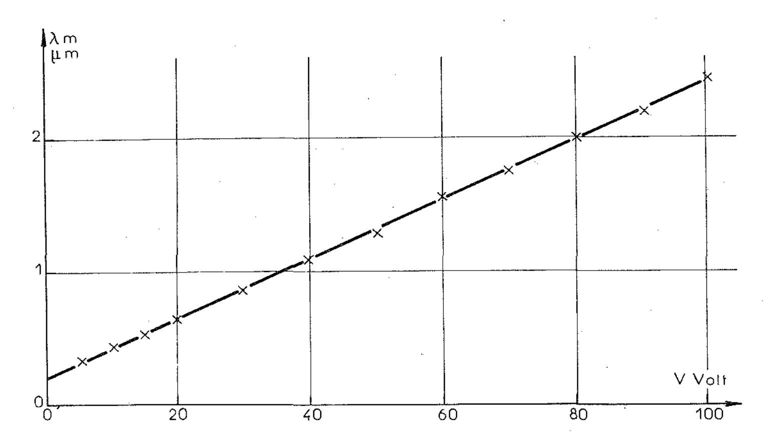


Fig. 2. — Valeur de la longueur d'onde λ_m du premier minimum d'interférences en fonction de la tension d'oxydation.

Nous avons effectué une vingtaine de déterminations avec des potentiels initiaux V_1 et/ou finaux V_2 différents. La moyenne des déterminations nous donne $\alpha = 29 \pm 5$ Å/V.

Le deuxième mode de détermination de α (ainsi éventuellement que de β) ne fait appel qu'au calcul. Nous utilisons la méthode d'ajustement statistique entre l'enregistrement expérimental du pouvoir réflecteur du système métal-couche, et sa valeur théorique, que nous avons mise au point au cours de l'étude de l'oxydation anodique du nickel [(6), (7)]. On optimise, au moyen d'un simplexe et d'une stratégie affine [8], les différentes inconnues qui interviennent dans l'expression du pouvoir réflecteur, c'est-à-dire d'une part les indices n et k de la couche d'oxyde, d'autre part un certain nombre de paramètres décrivant l'évolution de l'épaisseur de l'oxyde. Nous constituons un ensemble d'électrodes oxydées sous des tensions anodiques régulièrement réparties dans la plage 5-100 V. Pour une longueur d'onde déterminée, le pouvoir réflecteur mesuré est fonction de n, k, $d = \alpha V + \beta$. On opère donc l'ajustement statistique sur la courbe $R(n, k, d(V))$, et l'optimisation porte sur n, k, α et éventuellement β.

Nous avons effectué l'ajustement pour 5 longueurs d'onde comprises entre 0,436 et 0,650 µm. Nous avons tout d'abord introduit une simple fonction $d = \alpha V$. Nous obtenons, comme moyenne des 5 valeurs, $d = 25{,}0$ Å/V, les valeurs extrêmes étant 24,6 et 25,7 Å/V, et l'écart type donné par le calcul de 0,7 Å/V. Nous avons effectué une seconde série

d'ajustements en utilisant une fonction $d = \alpha V + \beta$. Cette formule a l'avantage de permettre de tenir compte d'un éventuel oxyde naturel résiduel pour V = 0. La moyenne sur α est alors de 25,2 Å/V, les valeurs extrêmes étant 24,8 et 25,7 Å/V, mais l'écart-type sur α est dans ce cas de 3,1 Å/V. On doit d'ailleurs constater que l'ensemble des écarts-types, en particulier ceux qui sont relatifs à *n* et *k*, sont beaucoup plus élevés lorsque l'optimisation se fait sur 4 paramètres au lieu de 3. Quand à la valeur de β, elle est de 9 Å, les valeurs extrêmes 0 et 22 Å.

Compte tenu de la précision limitée des mesures d'interférométrie différentielle, la concordance entre les déterminations de α expérimentales, et dues au calcul statistique, est très satisfaisante.

Les résultats présentés dans cette Note permettent donc d'aborder la détermination des constantes optiques *n* et *k* de l'oxyde dans l'ensemble de la plage de longueurs d'onde, en relation avec les propriétés structurales des films.

(*) Séance du 8 juillet 1974.

(1) L. Rice, C. P. Hinesley et H. Conrad, *Metallography*, 4, 1971, p. 257.
(2) A. Hugot-Le Goff, *Galvanotechnik+Oberflächenschutz*, 8, 1967, p. 97.
(3) M. Renaud et M. Rigaud, *J. Less-Common Metals*, 32, 1973, p. 121.
(4) G. Nomarski et A. R. Weill, *Rev. Metall.*, 52, 1953, p. 121.
(5) A. Caprani, *Thèse*, Paris, 1974, A. O. C. N. R. S., 10.144.
(6) G, Blondeau, M. Froelicher, M. Froment et A. Hugot-Le Goff, *Comptes rendus*, 274, série B, 1972, p. 365.
(7) G. Blondeau, M. Froelicher, M. Froment et A. Hugot-Le Goff, *Proceedings of the Symposium Oxide-electrolyte interfaces* », edited by R. S. Alwitt, 1973, p. 215
(8) M. Tournarie, *J. Phys.*, 30, 1969, p. 737.

Laboratoire
« Physique des Liquides et Électrochimie »,
Groupe de Recherche n° 4 du C. N. R. S.,
associé à la Faculté Paris VI,
4, *place Jussieu,*
75230 *Paris-Cedex* 05.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Influence de la couche de passivation formée sur le fer sur la localisation des figures de corrosion obtenues par action de l'iode en solution méthylique en présence d'ions chlorure.* Note (*) de M. **Jean-Pierre Kauffmann**, présentée par M. Georges Chaudron.

La localisation des figures de corrosion obtenues par action de solutions chlorurées d'iode-méthanol sur le fer dépend de la couche mince d'oxyde présente à la surface du métal et probablement des dislocations d'interface qu'elle contient. Le mécanisme d'activation ou au contraire de passivation par des ions halogénure ou d'autres coordinats semble lié aux interactions possibles entre les défauts de la couche d'oxyde et des espèces ayant un caractère donneur d'électrons. L'analogie avec la formation des germes d'oxyde est évoquée.

Des échantillons constitués par des plaquettes de fer de zone fondue fournis par l'Institut Battelle, d'environ 0,5 cm^2, polis électrolytiquement dans un bain acéto-perchlorique étaient recristallisés à 880°C pendant 60 h sous un vide de 10^{-8} Torr, puis subissaient un nouveau polissage électrolytique. Nous avons indiqué précédemment [1] que la réactivité de la surface vis-à-vis d'une solution iode-méthanol dépend du fait que l'échantillon soit ou non remis au contact de l'air après ce polissage. Dans le premier cas, pratiquement aucune figure de corrosion ne se forme. Il est par contre possible d'obtenir de nombreuses microfigures en rinçant l'échantillon dans l'acide acétique puis le méthanol et en le plongeant dans la solution d'attaque en passant rapidement d'un bain au suivant. La pellicule liquide qui subsiste à la surface après chaque rinçage suffit à protéger la surface de l'action de l'air.

Le nombre des microfigures dépend de la concentration en iode et de l'orientation des cristaux attaqués, de sorte que l'on peut dresser une carte indicatrice de l'anisotropie de répartition des sites réactifs. Nous avons pu constater que celle-ci dépend de la concentration de l'oxygène dissous dans le méthanol de rinçage. Ainsi avec du méthanol désaéré par barbottage prolongé d'azote le nombre des figures est prépondérant au voisinage du pôle (111); par contre si le méthanol contient de l'oxygène dissous c'est le pôle (100) qui présente la densité de figures maximale et la densité de figures décroît dans l'ordre (100) (111), (110).

Une étude du potentiel de dissolution du fer dans le méthanol a été conduite de la façon suivante : après polissage l'échantillon était rincé dans l'acide acétique, le méthanol désaéré puis immergé dans une cellule étanche contenant du méthanol. On note que le potentiel d'abord actif devient de plus en plus passif et que la vitesse avec laquelle il croît augmente avec la concentration en oxygène dissous. Si on remplace le méthanol par de l'eau, même désaérée, la stabilisation du potentiel vers une valeur élevée est quasi immédiate.

L'introduction d'ions chlorure dans le méthanol produit un phénomène d'oscillation du potentiel caractéristique d'un système actif-passif. Cette dernière observation nous a conduit à penser qu'un échantillon passivé par passage à l'air serait attaqué par une solution d'iode-méthanol contenant des chlorures. C'est en effet ce qui se produit. L'anisotropie de répartition des points réactifs ($n_{(100)} > n_{(111)} > n_{(110)}$) est très semblable à celle que Bardolle et Benard [2] ont établi pour les germes d'oxyde de fer. Ce nombre de sites réactifs croît avec la concentration en chlorures.

Quelle est l'origine de ces sites ? Nous avons tenté d'apporter un élément de réponse à cette question à l'aide de l'essai suivant. Un échantillon de fer de zone fondue est recristallisé sous vide pendant 60 h à 880°C puis porté 2 h à 930°C au-dessus du point de transformation $\alpha \rightleftarrows \gamma$ puis chauffé pendant 20 h à 880°C. On sait que dans ces conditions on produit au sein du métal un phénomène de polygonisation. L'échantillon est ensuite poli

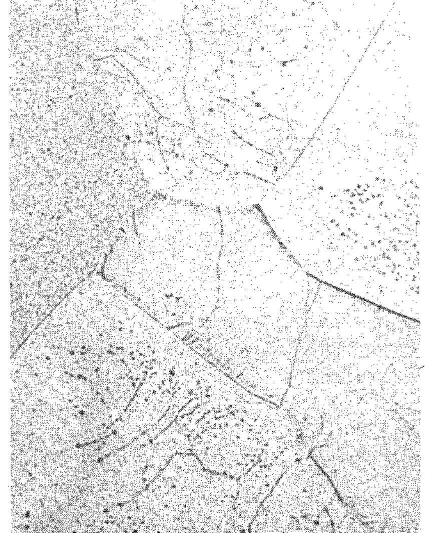


Fig. *a* (G×200)

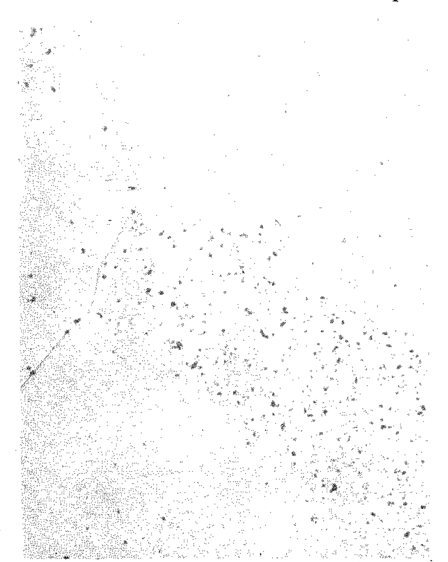


Fig. *b* (G×200)

électrolytiquement, rincé à l'acide acétique et au méthanol désaéré et attaqué dans une solution chlorurée d'iode-méthanol. Les parois de polygonisation sont attaquées et nettement mises en évidence et les cristaux d'orientation (111) présentent un maximum de figures (*fig. a*). Le même échantillon est ensuite repoli, rincé, séché et laissé à l'air pendant 5 mn, puis attaqué dans les mêmes conditions que précédemment. Les figures se répartissent uniformément sur chaque cristal et aucune trace de polygonisation n'est visible. Le plan (100) possède alors la densité de figures la plus élevée (*fig. b*). Enfin, un troisième essai à consisté à chauffer l'échantillon à 65°C à l'air. Le nombre de figures était alors plus faible et devient maximal vers le pôle (110).

Il est donc clair qu'en l'absence de la passivation ou tout au moins pour de faibles passivations les figures sont associées aux dislocations du métal alors qu'en présence de passivations plus importantes elle ne semblent plus y être directement liées.

Dans le but de déterminer la nature de la couche passivante nous avons repris ces observations sur des lames minces observables en microscopie électronique. Nous avons observé qu'à l'intérieur du trou provoqué par la croissance de chaque figure un film très mince (quelques dizaines d'angströms) subsiste dont il a été possible d'obtenir un diagramme de microdiffraction correspondant à γ Fe_2O_3. Ce film est en épitaxie avec le substrat et on a par exemple la relation

$$(100) \text{ oxyde} // (100) \text{ métal},$$
$$\langle 100 \rangle \text{ oxyde} // \langle 110 \rangle \text{ métal}.$$

L'utilisation de la platine goniométrique nous a permis de constater que ces microfigures sont fréquemment associées à un certain type de dislocations qu'il est le plus souvent impossible d'observer lorsque l'échantillon est perpendiculaire au faisceau d'électrons. Elles semblent parallèles au plan de la lame et ne sont souvent visibles qu'au voisinage d'un contour d'extinction. Il est probable qu'il s'agit de dislocations situées à l'interface métal-oxyde qui se forment lorsque la couche d'oxyde a atteint une épaisseur critique conformément à la théorie de Van der Merwe ([3]), ce qui tend à accroître le nombre de sites réactifs à partir de cette épaisseur.

On peut s'interroger sur la cause de la vulnérabilité de la couche d'oxyde. Remarquons d'abord que les atomes situés sur le bord du demi plan excédentaire d'une dislocation-coin possèdent des liaisons non saturées et que dans un semi-conducteur tel que $\gamma\ Fe_2O_3$ la ligne de dislocation peut constituer un chemin de conduction privilégié des électrons ([4]) de sorte que dans le cas des couches d'oxyde très minces la réaction cathodique (ici réduction de l'iode en iodure) pourrait se faire à l'émergence de la dislocation à l'interface oxyde-solution et le processus anodique à l'interface métal-oxyde à l'autre extrémité.

Quelle serait alors la raison de l'activité particulière des ions chlorure dans la destruction de la passivité précédente pour des films plus épais ? On sait que dans un semi-conducteur une ligne de dislocation se comporte comme un niveau accepteur d'électrons ([5]). En présence d'espèces « donneurs » d'électrons une association dislocation-donneur doit donc être possible. On constate effectivement que les chlorures et les fluorures favorisent la corrosion. Cependant, les bromures et surtout les iodures l'inhibent et il semble qu'il y ait là un rapport direct entre la taille de l'ion et son activité. D'autres donneurs connus comme inhibiteurs tels que les ions nitrite, et l'EDTA, et les citrates ou d'autres coordinats empêchent la formation des figures même si la solution iode-méthanol utilisée contient des chlorures. A la suite de ces observations, on peut admettre que les coordinats de petite taille, capables de pénétrer à l'intérieur des dislocations à caractère coin prédominant viennent se fixer sur un certain nombre de cations situés sur le bord du demi plan excédentaire. La charge d'espace, entourant la dislocation se trouverait alors perturbée et l'équilibre électrique devrait être rétabli par la migration de cations vers la dislocation et il s'en suivrait une dissolution locale de l'oxyde. Ce phénomène constituerait la première étape de l'établissement d'un « canal » de diffusion facile pour les produits de la réaction. Nous avons en fait observé que dans de nombreux cas le film d'oxyde subsiste après la formation des figures et présente, lorsqu'il n'est pas rompu, un très petit trou central dont on pourait attribuer l'existence à ce processus. Les espèces de dimensions trop importantes pour y pénétrer seraient cependant fortement chimisorbées à l'émergence de la dislocation jouant de ce fait un rôle inhibiteur.

Notons pour terminer que les dislocations interfaciales ne sont probablement par les seuls défauts susceptibles de réagir et il existe sans doute dans la couche d'oxyde d'autres imperfections cristallines dont l'observation en microscopie électronique paraît singulièrement difficile par suite de sa faible épaisseur.

Enfin la très grande analogie entre les cartes donnant les nombres de points réactifs dans le cas des figures de corrosion que nous avons étudiées et dans le cas des germes d'oxyde ou de sulfure, ainsi que le fait que ceux-ci se placent quelquefois sur des parois de polygonisation (nucléation hétérogène) et le plus souvent réalisent une nucléation homogène, laisse prévoir que des dislocations présentes dans les films très minces qui existent sur le métal avant l'apparition des germes pourraient ne pas être étrangères à leur localisation.

En résumé, les sites de formation des figures de corrosion par action de l'iode en solution méthylique sur le fer semblent dépendre soit des dislocations du métal soit des défauts de la couche d'oxyde selon l'importance de la passivation.

(*) Séance du 1er juillet 1974.

(1) J. P. KAUFFMANN et J. BARDOLLE, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 986.
(2) J. BARDOLLE et J. BENARD, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 231.
(3) J. M. VAN DER MERWE, *J. Appl. Phys.*, 34, n° 1, 1963, p. 117.
(4) J. FRIEDEL, *Dislocations*, Pergamon Press, 1964, p. 427.
(5) F. J. BLATT, *Physics of Electronic Conduction in Solids*, Mc Graw-Hill, 1968, p. 180.

Laboratoire de Chimie des Solides,
U. E. R. de Sciences fondamentales et appliquées,
45045 *Orléans-Cedex.*

MÉTALLURGIE. — *Sur un eutectique pseudo-binaire apparaissant dans les alliages quaternaires* Al-Ce-Ni-Mn *riches en aluminium.* Note (*) de MM. **François Daurelle** et **René Graf**, présentée par M. Robert Legendre.

L'étude du quaternaire Al-Ce-Ni-Mn dans la région riche en aluminium confirme l'existence d'un eutectique pseudo-binaire. Le réseau cristallin des deux phases est déterminé. La solidification unidirectionnelle de l'alliage donne naissance à une structure orientée dont on a étudié les relations cristallographiques. La classification du système eutectique dans la catégorie « facetée — non facetée » rend bien compte des phénomènes observés.

Au cours d'une étude sur l'eutectique Al-Ce-Ni, dont on cherchait à améliorer la résistance mécanique par des additions de manganèse, J. P. Trottier a pu mettre en évidence l'existence d'un eutectique pseudo-binaire dans les alliages quaternaires ainsi obtenus.

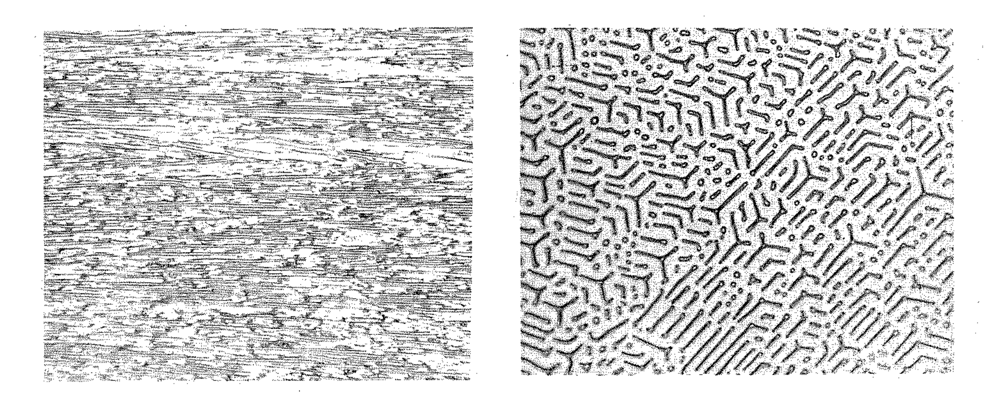


Fig. 1 Fig. 2

Fig. 1. — Coupe longitudinale d'un barreau orienté (G × 100).
Fig. 2. — Coupe transversale d'un barreau orienté (G × 500).

L'analyse thermique a permis de préciser la composition de cet eutectique. Cette analyse a été effectuée par la méthode directe, sur des masses d'alliage de l'ordre de 100 g, sous atmosphère d'argon. Une exploration systématique montre que pour la composition pondérale suivante : Al : 89,14 % Ce : 5,19 % Ni 4,21 % Mn : 1,46 %, la courbe de fusion présente un palier unique à 642 °C. La courbe de solidification présente de même un palier à 632°C. L'alliage solidifié ne comporte alors que deux phases, de sorte que la composition indiquée est bien celle d'un eutectique pseudo-binaire.

L'alliage ainsi défini a été soumis à une solidification unidirectionnelle à l'aide d'un four à résistance dont la partie inférieure est munie d'un sas réfrigérant à circulation d'eau. L'alliage, sous forme d'un barreau de ∅ 8 mm, est placé dans un creuset tubulaire en alumine. Un système d'entraînement à vitesse réglable tire le creuset hors du four, qui est fixe, à travers le réfrigérant. La puissance de chauffe est fournie par une alimentation

stabilisée. Le four est placé sous atmosphère d'argon. Le gradient de température dans le liquide en avant du front de solidification a été mesuré : il atteint 170°C/cm. Les vitesses de tirage s'échelonnent entre 0,76 et 2,82 cm/h.

La partie du lingot ainsi traitée présente une *structure eutectique orientée* visible sur les sections longitudinale et transversale du barreau (*fig.* 1 et 2). Il y a généralement plusieurs grains sur une même section transversale. Chacun d'eux se présente comme un ensemble de fibres de section polygonale et de rubans d'un composé intermétallique dans une matrice continue. La forme de ces rubans permet cependant de distinguer deux types de grains :

Dans les grains du premier type, un certain nombre de rubans présente une section étoilée avec trois branches à 120°, mais on note parfois l'atrophie d'une ou deux branches. Le bord des rubans présente un renforcement en épaisseur. Une des branches est généralement plus développée que les deux autres et il peut se former localement un système lamellaire.

Dans les grains du deuxième type dominent les rubans simples orientés selon deux directions perpendiculaires, dont l'une est favorisée. Certains rubans s'écartent assez sensiblement de ces deux directions. Comme dans le cas précédent, le bord des rubans est renforcé. Ce phénomène permet de supposer que les rubans lient deux ou plusieurs fibres initialement indépendantes, la forme amincie loin des bords correspondant à des conditions de diffusion différentes. On a en effet pu constater des liaisons entre fibres indépendantes, de même que des élargissements de fibres dans une direction déterminée. Une attaque profonde montre la faible désorientation des rubans.

L'étude cristallographique de l'eutectique orienté, par diffraction des rayons X et par microscopie électronique, montre que la matrice c.f.c., qui est une solution solide de manganèse dans l'aluminium, a un paramètre pratiquement identique à celui du réseau de l'aluminium. Le composé intermétallique, que nous désignerons par γ, a un réseau c.f.c. de paramètre $a = 16{,}75$ Å. En fait, les diagrammes de Debye-Scherrer ne montrent que les raies suivantes : 220, 222, 400, 440, 620, 622, 444, mais les réflexions c.f.c. d'indices impairs apparaissent en diffraction électronique — elles sont toutefois beaucoup plus faibles que les réflexions d'indices pairs, ce qui permet de comprendre leur absence sur les diagrammes de rayons X. Les autres extinctions s'expliquent par le motif cristallin.

Les orientations relatives des réseaux des deux phases, ainsi que des interfaces, dépendent des grains observés :

Dans les grains du premier type, la direction de croissance est :

$$[121]_{Al} // [111]_{\gamma} \quad \text{avec de plus} \quad [10\bar{1}]_{Al} // [1\bar{1}0]_{\gamma}.$$

Les trois branches des étoiles sont parallèles aux directions $[1\bar{1}0]_{\gamma}$, la plus longue ayant la direction $[10\bar{1}]_{Al}$ // $[1\bar{1}0]_{\gamma}$. Les plans d'interface de la branche la plus développée sont $(1\bar{1}1)_{Al}$ // $(11\bar{2})_{\gamma}$, ceux des autres branches correspondent à $(1\bar{2}1)_{\gamma}$ et $(\bar{2}11)_{\gamma}$ (*fig.* 3 et 4).

Dans les grains du deuxième type, la direction de croissance est :

$$[110]_{Al} // [001]_{\gamma} \quad \text{avec de plus} \quad [001]_{Al} // [100]_{\gamma}.$$

Les plans d'accolement des rubans sont $(001)_{Al}$ // $(100)_{\gamma}$ pour la direction privilégiée et $(1\bar{1}0)_{Al}$ // $(010)_{\gamma}$ (*fig.* 5 et 6).

On peut cependant constater que pour la matrice les plans d'accolement des fibres, surtout dans les grains du deuxième type, peuvent être très différents de ceux définis plus haut. Tout se passe comme si le composé γ imposait la direction de croissance et les interfaces. L'observation de l'alliage brutalement solidifié met en évidence le caractère « faceté » — à haute entropie de fusion — du composé γ. On est ainsi en présence d'un système eutectique « facetée-non facetée » au sens de Hunt et Jackson ([1]). Ceci



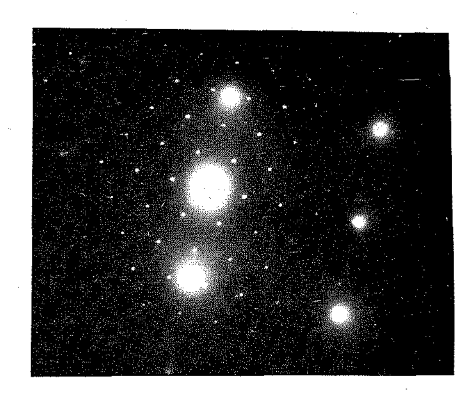
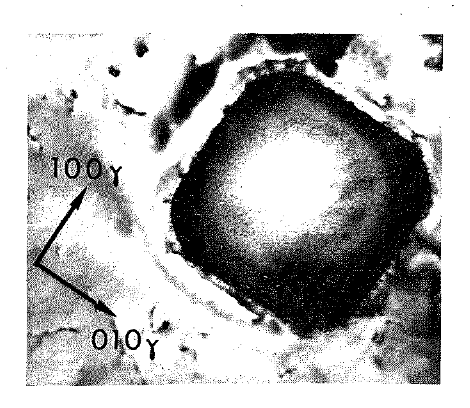


Fig. 3　　　Fig. 4

Fig. 3 et 4. — Microscopie électronique sur un grain du premier type (G × 21 000). Diffraction de la même zone.



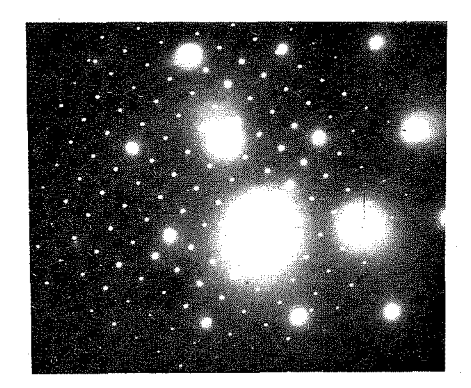


Fig. 5　　　Fig. 6

Fig. 5 et 6. — Microscopie électronique sur un grain du deuxième type (G × 31 000). Diffraction électronique de la même zone.

est en accord avec les observations de Powell et Colligan ([2]) relatives à la dépression de température dans les courbes de solidification des systèmes eutectiques de ce type. De même la présence d'un « halo » de matrice autour des grains de γ dans la première partie solidifiée de l'alliage orienté est une caractéristique de ces systèmes selon Gigliotti et coll. ([3]).

Dans la partie orientée de l'alliage, on a rarement mis en évidence des ramifications de fibres, de sorte qu'on peut supposer que la phase γ n'est pas continue, contrairement à ce qu'on observe dans l'alliage brut de coulée. La croissance eutectique de fibres de longueur limitée implique la nucléation répétée de la phase discontinue. La phase γ étant facetée, on peut envisager un mode de croissance eutectique où cette phase croît avec une certaine avance sur la matrice. Dans ce cas, les phénomènes de nucléation de la phase facetée se produisent à une distance suffisamment grande du front de solidification pour que l'orientation cristallographique de la matrice ait peu d'influence, ce qui expliquerait la relative indétermination des plans d'interface de la matrice.

(*) Séance du 8 juillet 1974.

(1) J. D. Hunt et K. A. Jackson, *Trans. Met. Soc. AIME*, 236, 1966, p. 843.
(2) G. L. F. Powell et G. A. Colligan, *Met. Trans.*, 1, 1970, p. 133.
(3) M. F. X. Gigliotti Jr., G. A. Colligan et G. L. F. Powell, *Met. Trans.*, 1970, 1, p. 891.

Direction des Matériaux,
O. N. E. R. A.,
25, *avenue de la Division-Leclerc,*
92320 *Châtillon.*

MÉTALLURGIE PHYSIQUE. — *Influence de l'orientation sur la morphologie dendritique de* Al_2Cu. Note (*) de MM. **Jean-Pierre Riquet**, **Roger Hamar** et **Francis Durand**, présentée par M. Georges Chaudron.

Des expériences de solidification orientée sur un germe Al_2Cu mettent en évidence deux morphologies dendritiques du composé défini qui dépendent de l'orientation du germe. Pour l'une, les dendrites sont des aiguilles allongées suivant la direction de croissance primaire [001]. Pour l'autre, elles apparaissent sous forme de « sapins » sur les coupes métallographiques; cette forme correspond à une direction ⟨100⟩. Dans les deux cas, les dendrites sont formées de prismes limités par des facettes de type {110}.

Le composé défini Al_2Cu a une structure cristalline du type C_{16}, qui est décrite suivant un réseau quadratique centré ([1]). Il forme avec l'aluminium un alliage eutectique comprenant 33,15% de cuivre([2]). La solidification orientée d'alliages hypereutectiques donne, en dehors de la zone couplée, une microstructure composée de dendrites Al_2Cu noyées dans une matrice eutectique [([3]), ([4]), ([5])].

TECHNIQUE EXPÉRIMENTALE ET RÉSULTATS GÉNÉRAUX. — Pour contrôler l'orientation cristalline de ces dendrites nous avons utilisé comme germes des monocristaux Al_2Cu découpés dans des barreaux produits auparavant par la méthode de Bridgman ([6]). Sur un tel germe, d'orientation connue, nous disposons un barreau d'alliage aluminium-cuivre hypereutectique; le tout, placé dans un creuset de graphite, est disposé dans un four vertical à gradient thermique contrôlé, de telle sorte que le barreau hypereutectique et la partie supérieure du germe soient fondus.

La solidification d'un tel alliage produit une structure dendritique dont l'aspect dépend de l'orientation du germe. Les dendrites Al_2Cu possèdent toutes la même orientation et sont alignées suivant une direction $\vec{D}_1$ nommée ci-après direction de croissance primaire des dendrites.

Cette direction $\vec{D}_1$ est différente de la direction $\vec{G}$ du gradient thermique imposé aux échantillons par l'appareillage (*fig.* 1 *a* et 2 *a*). Des clichés de diffraction X, du type Laue en retour, ont été effectués sur les germes monocristallins initiaux et sur les structures dendritiques correspondantes. Ils montrent que les dendrites Al_2Cu ont crû en concordance cristallographique parfaite avec le germe dont elles sont issues, quelles que soient la structure dendritique observée et l'orientation du germe.

ÉTUDE DES DENDRITES. — Les expériences réalisées peuvent être réparties en deux groupes suivant les orientations de croissance :

— pour le premier la direction parallèle à $\vec{G}$ fait un angle inférieur ou égal à 20° avec l'axe [001] du germe Al_2Cu;

— pour le second c'est un axe de la forme ⟨ 100 ⟩ du germe qui est proche de $\vec{G}$.

1° $\vec{G}$ *voisin de* [001]. — Les figures 1 *a* et 1 *b* correspondent à un échantillon solidifié à partir d'un germe orienté de telle sorte que $\vec{G}$ soit perpendiculaire à son plan (103); le pôle de ce plan est situé à 15° de [001]. La coupe longitudinale 1 *a* et la section transversale 1 *b* montrent que les dendrites présentent une section rectangulaire bordée par des

facettes. Ces dendrites ont donc la forme de prismes rectangulaires allongés selon la direction $\vec{D}_1$ proche de $\vec{G}$; elles ne présentent pas de branches secondaires, contrairement aux dendrites généralement observées dans les métaux. Les clichés de Laue montrent que les facettes latérales des dendrites appartiennent à la famille $\{110\}$. Les plans de cette famille se coupent suivant l'axe cristallographique [001] qui est exactement parallèle à $\vec{D}_1$. Le fait que la direction $\vec{D}_1$ s'écarte de $\vec{G}$ de 15° montre que la croissance suivant la direction

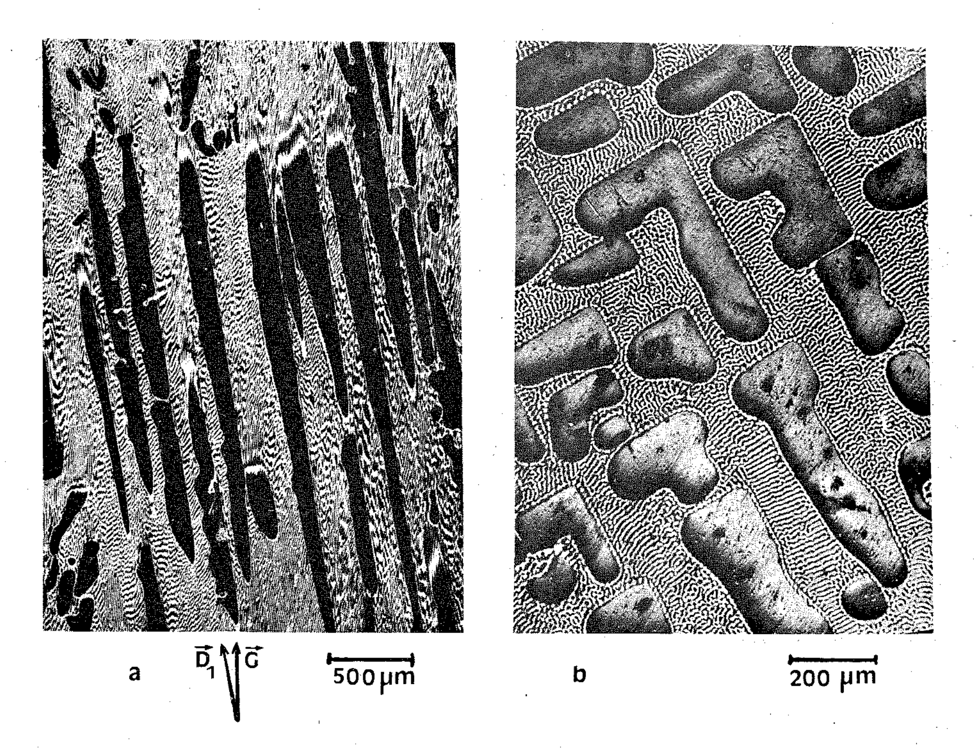


Fig. 1. — Dendrites Al_2Cu d'axe primaire [001].

(*a*) Coupe longitudinale parallèle à $\vec{G}$ et à $\vec{D}_1$.

(*b*) Coupe transversale perpendiculaire à $\vec{G}$.

[001] de Al_2Cu est nettement plus rapide que suivant les directions voisines de $\vec{G}$, du moins dans les conditions de notre expérience.

2° $\vec{G}$ *voisin de* $\langle 100 \rangle$. — Les figure 2 *a* et 2 *b* correspondent à un échantillon solidifié à partir d'un germe dont le plan (511) est perpendiculaire à $\vec{G}$; la normale à ce plan fait un angle de 17,5° avec l'axe [100]. Sur la coupe longitudinale 2 *a*, les lamelles eutectiques, qui ont effectivement crû suivant la direction $\vec{G}$ montrent que les dendrites primaires Al_2Cu alignées suivant la direction $\vec{D}_1$, sont inclinées d'une vingtaine de degrés par rapport à $\vec{G}$. Sur cette micrographie 2 *a*, les dendrites ont une morphologie caractéristique qui évoque des « sapins ». Elles sont constituées par un empilement de prismes à base triangulaire

limités chacun par deux facettes formant un dièdre pointé suivant $\vec{D}_1$, tandis que leur troisième face, qui limite le triangle vers le bas, apparaît moins définie. La coupe transversale 2 *b*, perpendiculaire à $\vec{D}_1$ montre que dans le plan de cette coupe, ces prismes sont très allongés dans une direction $\vec{D}_2$, appelée par la suite direction de croissance secondaire des dendrites.

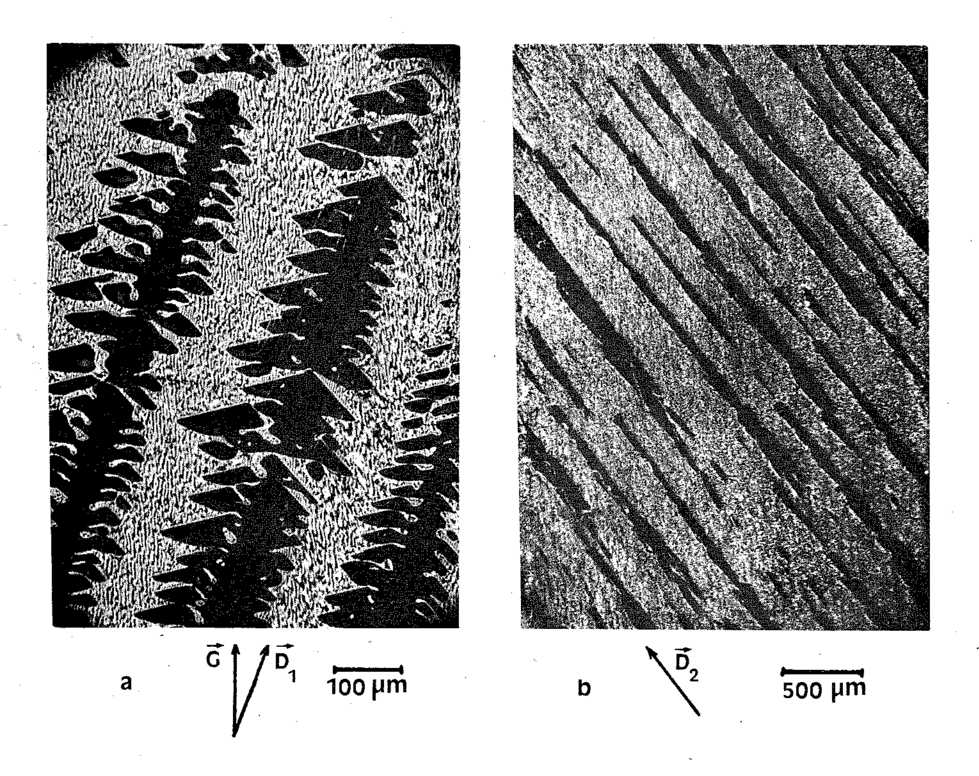


Fig. 2. — Dendrites Al_2Cu d'axe primaire [100]

(*a*) Coupe longitudinale parallèle à $\vec{G}$.

(*b*) Coupe transversale perpendiculaire à $\vec{D}_1$.

Par la méthode de Laue en retour les facettes sont attribuées à la famille des plans cristallographiques $\{110\}$, la direction $\vec{D}_1$ étant strictement parallèle à un axe de la forme $\langle 100 \rangle$ de la phase Al_2Cu, la direction $\vec{D}_2$ à l'axe [001].

Discussion. — Ces observations mettent en évidence les points suivants : le composé défini Al_2Cu présente deux directions de croissance préférentielle : [001] et [100]. De ces deux directions celle qui est la plus proche de $\vec{G}$ sert de direction de croissance primaire pour la dendrite, même si elle s'écarte de $\vec{G}$ d'un angle pouvant aller jusqu'à 20°.

Conformément à la règle établie par Donnay et Harker [(7), (8)] les plans facettés qui apparaissent sur les micrographies appartiennent à la famille de plans {110}. Ce sont les plans cristallographiques dont la densité réticulaire est la plus forte, donc ceux dont l'énergie superficielle est la plus faible et dont la vitesse de croissance est la plus lente.

Quand le gradient thermique $\vec{G}$ est voisin de l'axe [001] du composé, la croissance des dendrites s'effectue continûment dans cette direction cristallographique, tandis que toute croissance latérale se trouve bloquée par la présence des plans {110} très stables, donc facettés.

Par contre si $\vec{G}$ est proche d'une direction ⟨ 100 ⟩ du composé, les plans {110} bloquent la croissance primaire des dendrites qui ne peut se poursuivre que par branchement secondaire. La géométrie de ces dendrites est alors définie par la reproduction périodique d'un motif de base qui subit une translation parallèle à $\vec{D}_1$. Ce motif est un prisme à base triangulaire très allongé dans la direction $\vec{D}_2=[001]$ presque perpendiculaire à $\vec{G}$. Il correspond à la moitié du parallèlépipède à base carrée qui forme le tronc des dendrites précédentes.

Ainsi l'utilisation d'un germe monocristallin permet de contrôler l'orientation cristalline des dendrites par rapport au gradient thermique $\vec{G}$. L'interaction de ce dernier avec l'anisotropie de croissance du composé résultant de son anisotropie cristalline peut dans une certaine mesure modifier la morphologie dendritique.

(*) Séance du 17 juin 1974.

(1) C. J. Smithells, *Metals Reference Book*, I, Butterworth, London 1967.
(2) M. Hansen et K. Anderko, *Constitution of Binary Alloys*, Mac Graw Hill, 1958.
(3) G. Pflieger et F. Durand, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 1544.
(4) G. Pflieger et F. Durand, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 839.
(5) G. Pflieger, *Thèse de Doctorat* 3e cycle, Grenoble, 1970.
(6) J. P. Riquet et F. Durand (à paraître).
(7) J. D. H. Donnay et D. Harker, *Comptes rendus*, 204, 1937, p. 274.
(8) J. D. H. Donnay et D. Harker, *Amer. Miner.*, 22, 1937, p. 446-467.

Laboratoire de Thermodynamique
et Physicochimie métallurgique,
associé au C. N. R. S. (L. A. 29),
E. N. S. E. E. G.,
Domaine Universitaire,
B. P. n° 44,
38401 *Saint-Martin d'Hères.*

CRISTALLOCHIMIE. — *Sur le diborure d'ytterbium.*

Note (*) de M. **Josef Bauer**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le diborure d'ytterbium a été préparé en creusets de Tantale scellés, à partir des éléments. Ce diborure est de type AlB_2, comme tous les diborures de terres rares yttriques.

Les caractéristiques structurales et chimiques remarquables, en particulier la tendance singulière que présente le bore à former des réseaux à deux ou trois dimensions, fait de la chimie du bore un domaine passionnant de la recherche structurale. Bien que le nombre important de publications atteste de l'intérêt pour les systèmes terres rares-bore, ceux-ci n'ont pas encore été tous parfaitement caractérisés.

A côté de phases bien connues et entièrement caractérisées, comme par exemple les tétraborures des terres rares, il a été proposé une phase La_2B dont l'existence est plus que douteuse et des phases hexaborures de lutécium et thulium à propos desquelles ont été publiés des résultats contradictoires. Il se peut d'ailleurs que ces dernières phases ne puissent exister qu'à haute température comme c'est le cas pour ErB_6 ([1]). D'autres phases dont l'existence a été prédite mais non démontrée, sont par exemple les borures de prométhium et le diborure d'ytterbium. Le but de notre travail a consisté à prouver l'existence de la phase YbB_2, à établir sa structure cristalline et à classer cette phase dans la série des borures de terres rares.

Le système ytterbium-bore demeure actuellement l'un des systèmes terre rare-bore le moins bien déterminé, en raison des difficultés de préparations dont l'origine réside dans la valeur élevée de la tension de vapeur de l'ytterbium. L'existence des phases suivantes est à présent bien établie : YbB_4 quadratique, type ThB_4 de paramètres $a = 7{,}064$ Å, $c = 3{,}989$ Å [([2]), ([3])], YbB_6 cubique, type CaB_6 de paramètres $a = 4{,}1478$ Å [([2]), ([4])-([13])], YbB_{12} cubique type UB_{12} de paramètre $a = 7{,}4690$ Å [([14])-([17])] et YbB_{66} cubique type YB_{66} de paramètre $a = 23{,}415$ Å [([18])-([20])]. A l'exception des diborures hexagonaux, le système ytterbium-bore contient les mêmes phases que, par exemple, le système yttrium-bore.

L'ytterbium peut être divalent ou trivalent. Une comparaison des paramètres des borures d'ytterbium avec ceux des borures des autres terres rares, montre que l'ytterbium y est trivalent, sauf dans YbB_6 où il est divalent. Compte tenu des considérations précédentes, l'existence de YbB_2 apparaissait comme très probable et avait d'ailleurs été prédite par Spear ([21]), qui attribuait à cette phase, pour le cas où l'ytterbium est trivalent, des paramètres probables $a = 3{,}24$ Å et $c = 3{,}72$ Å.

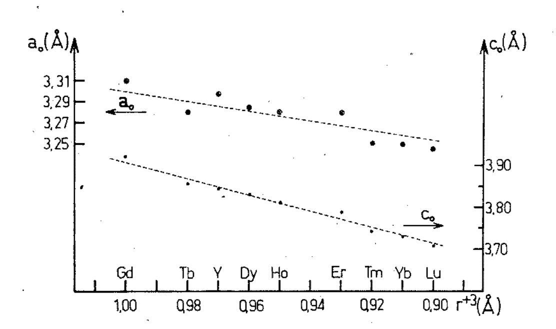
La structure des diborures de terres rares, type AlB_2, se compose d'une maille hexagonale élémentaire contenant un motif terre rare-B_2. Le groupe d'espace est $P\,6/m\,m\,m\text{-}D^1_{6h}$ (n° 191), notation du Strukturberichte C 32. L'existence de ces phases dépend essentiellement des distances bore-bore et selon La Placa ([22]), seuls les éléments des terres rares de rayon atomique inférieur à 1,80 Å peuvent former ces phases diborures. En accord avec ces prévisions, les diborures hexagonaux, type AlB_2, existent pour les terres rares suivantes : Gd [([24]), ([23])] comme phase de haute température, Tb ([22]),

Dy [(22), (24)], Ho [(22), (25)], Er [(22), (26), (27)], Tm [(25), (26), (28)] et Lu (29). Le scandium [(29), (31)] et l'yttrium [(32), (33)] forment également ces phases.

Deux méthodes ont été utilisées pour préparer les phases précédentes, l'une est la réaction directe entre le métal des terres rares et le bore, et l'autre la réduction borothermique d'oxydes des terres rares.

Dans nos essais, plusieurs expériences effectuées en partant de mélanges d'oxydes d'ytterbium et de bore, ont toujours conduit à la synthèse des borures riches en bore, le constituant principal étant YbB_6.

Pour aboutir au résultat recherché, nous avons été amené à utiliser des creusets de Tantale scellés dans lesquels nous avons disposé les mélanges réactionnels sous forme de pastilles de diamètre 4 mm et de hauteur 10 mm. L'ytterbium utilisé est de pureté 99,9 % (ytter-



bium Leico, contenant La, Tm, Er, Dy, Y, Mg, Si, Fe, Ca, à des teneurs inférieures à 0,005 % et Al à une teneur inférieure à 0,01 %) et le bore de pureté 99,99 %. Les creusets de Tantale ont été portés à 1 000°C pendant 10 mn, la réaction s'est amorcée rapidement, le produit obtenu a été étudié par diffraction des rayons X, méthode Debye-Scherrer. Nous avons mis ainsi en évidence des traces d'ytterbium cubique à faces centrées et du composé YbB_4 alors que la majeure partie de l'échantillon est constituée de YbB_2. Nos résultats indiquent que la tension de vapeur d'ytterbium du composé YbB_2 est particulièrement élevée, ne rendant la synthèse possible que si une pression d'ytterbium suffisante règne dans l'enceinte réactionnelle, ce qui est le cas dans la méthode utilisant des creusets scellés en Tantale. L'exploitation des diagrammes à l'aide du programme de J. Guildys avec la correction de Bradley et Jay, donne les valeurs des paramètres suivants :

$$a = 3{,}250_3 \pm 0{,}0005\,\text{Å},$$
$$c = 3{,}731_5 \pm 0{,}0006\,\text{Å}.$$

La densité calculée à partir de ces paramètres est de 9,46 g/cm^3. La distance B-B est de 1,876 Å et la distance Yb-B est de 2,646 Å.

Le diagramme de la figure, donnant les paramètres des diborures en fonction des rayons ioniques des ions trivalents des terres rares, montre que le diborure d'ytterbium y trouve une place normale.

Les intensités calculées sur la base d'une structure type AlB_2 sont en excellent accord avec celles observées, comme le montre le tableau.

TABLEAU

Indexation du diagramme Debye-Scherrer de YbB_2 (CuK_{α_1} λ = 1,54051 Å)

(*h k l*)	$\sin^2 \theta . 10^3$ (mesuré)	$\sin^2 \theta . 10^3$ (calculé)	I (évaluée)	I (calculée)
0 0 1.....	42,5	42,6	M	47
1 0 0.....	74,8	74,9	F	78
1 0 1.....	117,5	117,5	TTF	100
0 0 2.....	170,7	170,4	tf	10
1 1 0.....	225,1	224 6	f	20
1 0 2.....	245,5	245,3	f-M	27
1 1 1.....	267,6	267,2	f	22
2 0 0.....	299,8	299,5	tf	10
2 0 1.....	342,6	342,1	f	18
0 0 3.....	–	383,5	–	2
1 1 2.....	394,8	395,1	f	16
1 0 3.....	457,7	458,3	tf	12
2 0 2.....	470,3	470,0	tf	10
2 1 0.....	524,4	542,2	tf	9
2 1 1.....	567,4	566,8	f	19
1 1 3.....	608,2	608,1	ttf	7
3 0 0.....	673,5	673,9	ttf	5
0 0 4.....	–	681,7	–	2
2 0 3.....	682,4	683,0	tf	9
2 1 2.....	694,6	694,6	ttf	6
3 0 1.....	716,8	716,5	tf	8
1 0 4.....	757,1	756,6	tf	9
3 0 2.....	844,5	844,4	tf-f	13
2 2 0.....	898,3	898,6	tf	8
1 1 4.....	907,1	906,4	M	17
2 1 3.....		907,6		32
2 2 1.....	941,5	941,2	f	16
3 1 0.....	973,3	973,4	f-M	26
2 0 4.....	981,1	981,3	f-M	29

La conclusion de cette étude est que YbB_2 existe ; il est de type AlB_2 comme les autres diborures de terres rares. Les paramètres sont très proches de ceux prédits par Spear et ils indiquent que dans ce composé l'ytterbium est trivalent.

(*) Séance du 1er juillet 1974.

(1) R. W. Mar, *J. Am. Ceram. Soc.*, 56, n° 5, 1973, p. 275-278.

(2) B. Post, D. Moskowitz et F. W. Glaser, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 1800-1802.

(3) Z. Fisk, A. S. Cooper, P. H. Schmidt et R. D. Castellano, *Mat. Res. Bull.*, 7, 1972, p. 285-288.

(4) G. A. Allard, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 51, 1932, p. 1213-1215.

(5) R. Kiessling, *Acta Chem. Sannd.*, 4, 1950, p. 209-227.

(6) P. Blum et F. Bertaut, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 2621.

(7) P. Blum et F. Bertaut, *Acta Cryst.*, 7, 1954, p. 81-86.

(8) A. A. Stepanova et N. N. Zhuravlev, *Soviet Phys.-Cryst.*, 3, 1958, p. 90-91.

(9) H. A. Eick et P. W. Gilles, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 5030-5032.

(10) N. N. Zhuravlev, A. A. Stepanova, Yu. B. Paderno et G. V. Samsonov, *Soviet Phys.-Crysr.*, 6, 1962, p. 636-638.

(11) I. Binder, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 43, 1960, p. 287-292.

([12]) J. Etourneau, J. P. Mercurio, R. Naslain et P. Hagenmuller, *J. Solid State Chem.*, 2, 1970 p. 332-342.

([13]) O. A. Mordovin et E. N. Timofeeva, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 13, 1968, p. 1627-1629.

([14]) S. Laplaca, D. Noonan et B. Post, *Acta Cryst.*, 16, 1963, p. 1182.

([15]) K. Schwetz, P. Ettmayer, R. Kieffer et A. Lipp, *Radex Runds*, 3/4, 1972, p. 257-265.

([16]) Yu. B. Paderno, V. V. Odintsov, I. I. Timofeeva et B. A. Klochkov, *High. Temp.* 9, 1971, p. 175-177.

([17]) V. V. Odintsov et Yu. B. Paderno, *Inorg. Mater.*, 7, 1971, p. 294.

([18]) P. K. Smith et P. W. Gilles, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 26, 1964, p. 1465-1467.

([19]) K. Schwetz, P. Ettmayer, R. Kieffer et A. Lipp, *J. Less-Common Metals*, 26, 1972, p. 99-104.

([20]) K. E. Spear et G. I. Solovyev, *Solid State Chemistry* (R. S. Roth et S. J. Schneider, eds.) NBS Spec. Publ., 364, 1972, p. 597-604.

([21]) K. E. Spear, *Phase Behaviour and Related Properties of Rare-Earth Borides* [à paraître sous forme d'un chapitre de l'ouvrage : *Phase Diagrams, Materials Science and Technology*, IV, (A. M. Alper Ed.), Academic Press, New York (en cours d'impression)].

([22]) S. J. La Placa, Communication privée à Ben Post, citée dans *Boron, Metallo-Boron Compounds and Borones* (R. M. Adams Ed.), Interscience Pub., N. Y., 1962, p. 201-371.

([23]) K. E. Spear et D. W. Petsinger, presented at 74 *th Annual Meeting of the Amer. Ceram. Soc.*, Washington D. C., 1972.

([24]) K. E. Spear, *Proc. Internat. Sympos. Boron and Borides*, Tbilisi, Georgia USSR, 1972, 9-11 octobre (to be published).

([25]) J. Bauer et J. Debuigne, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 851.

([26]) R. N. Castellano, *Mat. Res. Bull.*, 7, 1972, p. 261-265.

([27]) E. G. Imperato et K. E. Spear, presented at 74 *th Annual Meeting of the Amer. Ceram. Soc.*, Washington D. C., 1972.

([28]) G. D. Sturgeon, *Thèse de Doctorat*, Michigan State University, East Lansing, Michigan, 1964.

([29]) M. Przybylska, A. M. Reddoch et G. J. Ritter, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 407-411.

([30]) N. N. Zhuravlev et A. A. Stepanova, *Sov. Phys.-Cryst.*, 3, 1958, p. 76-77.

([31]) P. Peshev, J. Etourneau et R. Naslain, *Mat. Res. Bull.*, 5, 1970, p. 319-327.

([32]) C. E. Lundin, *Rare Earth Metal Phase Diagrams*, Communication présentée au *Symposium annuel sur les terres rares de* l'American Society for Metals, Chicago, novembre 1959.

([33]) J. Bauer, *Strukturchemische Untersuchungen am Dreistoff Yttrium-Bor-Kohlenstoff* (*Thèse*, Université de Vienne, 1971).

Laboratoire de Métallurgie,
Département de Chimie métallurgique,
Institut National des Sciences appliquées,
20, *avenue des Buttes de Coësmes,*
35031 *Rennes-Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Propriétés cristallographiques et magnétiques des trois oxydes mixtes à structure perovskite* $Ba_2(MeU)O_6$ (Me= Ni, Co, Mn). Note (*) de Mme **Liliane Padel**, MM. **Jean-Claude Grenet** et **Paul Poix**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les trois oxydes mixtes de formule Ba_2 (MeU) O_6 où Me = Ni, Co et Mn sont des perovskites ordonnées. Les mesures magnétiques effectuées sur ces trois oxydes font apparaître un ferromagnétisme à basse température.

Les trois oxydes mixtes de formule générale Ba_2 (MeU) O_6 avec Me = Ni, Co et Mn ont été signalés par Ward (1). Nous avons complété ses premiers résultats par une étude cristallographique et magnétique de ces oxydes.

Du point de vue cristallographique, les mesures d'intensités de raies, effectuées sur des échantillons en poudre, nous ont permis de préciser le groupe d'espace (F *m* 3 *m* ou P *a*3), ainsi que l'ordre cristallographique entre l'uranium U^{6+} et le cation Me^{2+}. En raison de son facteur dimensionnel important, le baryum ne peut, dans ces trois cas, occuper que les sites de coordinence 12.

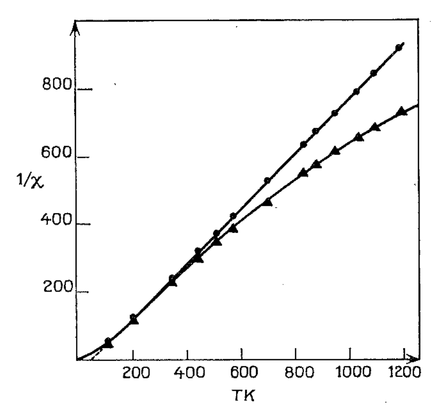


Fig. 1. — Variation de l'inverse de la susceptibilité de Ba_2 (UNi) O_6 en fonction de la température
● Avec correction du paramagnétisme constant.
▲ Sans » » — .

Dans le tableau I nous avons reporté l'ensemble des résultats obtenus sur les trois oxydes mixtes.

TABLEAU I

Composé	$a \pm 0{,}002$ Å	Ordre Me/U	Groupe d'espace
Ba_2NiUO_6 (2).......	8,338	total	F *m* 3 *m* ou P *a* 3
Ba_2CoUO_6 (2)......	8,374	»	»
Ba_2MnUO_6 (3)......	8,469	»	»

La maille élémentaire contient quatre groupements Ba_2 (MeU) O_6 et s'écrit dans tous les cas :

$$Ba_8 \left[(U)_4 (Me)_4\right] O_{24}.$$

Cependant, les mesures cristallographiques ne permettent pas de trancher sur les états d'oxydation des cations, en particulier entre les combinaisons U^{5+}/Me^{3+} et U^{6+}/Me^{2+}. C'est pourquoi nous avons effectué les mesures magnétiques qui nous ont permis de préciser ces états d'oxydation dans les trois composés.

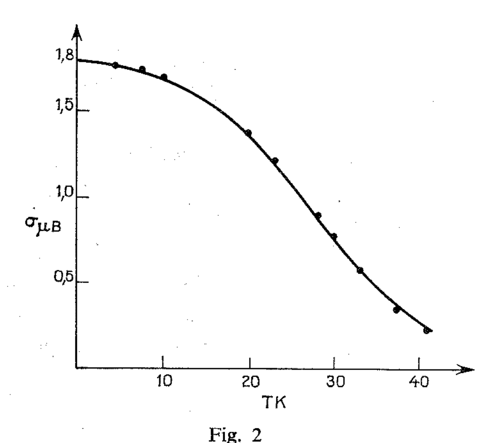


Fig. 2
Moment magnétique à champ infini de $Ba_2(UNi)O_6$.

Les mesures de susceptibilité magnétique s'interprètent correctement en admettant pour chaque cas étudié une correction de paramagnétisme indépendant de la température de l'ordre de 250.10^{-6} u. é. m. C. G. S. mole^{-1}. Compte tenu de cette correction et de celle introduite par le diamagnétisme des ions présents, nous pouvons interpréter la variation de la susceptibilité atomique du cation Me^{2+} en fonction de la température par une loi de Curie-Weiss de la forme

$$\frac{1}{\chi_{Me^{2+}}} = \frac{T-\theta}{C}.$$

Dans le tableau II nous donnons les caractéristiques magnétiques observées sur les trois composés, c'est-à-dire C (constante de Curie), θ_P (température de Curie paramagnétique), ΔT (domaine de validité de la loi de Curie-Weiss), θ_C (température de Curie ferromagnégnétique) et σ (moment magnétique à saturation).

TABLEAU II

Composé	C	θ_P (K)	ΔT (K)	θ_C (K)	σ (μ_B)
Ba_2NiUO_6	2,80	20	300-1 200	9	2,20
Ba_2CoUO_6	1,27	43	70-1 200	37	1,60
Ba_2MnUO_6	4,00	15	40-1 200	14	2,62

Dans les trois cas, la température de Curie paramagnétique θ_P est positive, ce qui implique l'existence d'un magnétisme coopératif à plus basse température. Les mesures de moments magnétiques au dessous de θ_P ont confirmé l'existence d'un ferromagnétisme. A titre d'exemple nous avons reporté sur les figures 1 et 2 les résultats obtenus pour $Ba_2(NiU)O_6$.

L'ensemble de ces résultats permet de penser que les états d'oxydation dans les trois cas sont (VI) pour l'uranium et (II) pour le métal de transition, ce qui différencie très nettement ces trois oxydes de $Ba_2(FeU)O_6$, composé ferrimagnétique pour lequel nous avons mis en évidence le couple U^V/Fe^{III} (4).

Il est vraisemblable que l'origine de ce ferromagnétisme provienne d'interactions de superéchange entre les ions Me^{2+} relayées par les groupements covalents $(UO_6)^{6-}$. Il est en effet peu probable qu'il y ait des interactions directes par recouvrement d'orbitales e_g à demi-remplies, les ions Me^{+2} étant trop éloignés les uns des autres ($d_{Me-Me} > 5,7$ Å).

Une étude plus détaillée sur ces trois oxydes mixtes sera publiée ultérieurement.

(*) Séance du 17 juin 1974.

(1) A. W. Sleight et R. Ward, *Inorg. Chemistry*, 790, 1962.
(2) L. Padel, *Thèse de Doctorat 3e cycle*, Orsay, 1971.
(3) J. C. Grenet et P. Poix, *Ann. Chim.*, 7, 1972, p. 231-234.
(4) J. C. Bernier, J. C. Grenet et P. Poix, *J. Phys. Chem. Solids*, 33, 1972, p. 1819-1825.

Laboratoire de Chimie minérale,
Faculté des Sciences d'Orsay,
E. R. 83 *du C. N. R. S.,*
Bât. 420,
91405 *Orsay.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur un thiosulfatocadmate nouveau,* $Rb_2[Cd(S_2O_3)_2]$: *caractérisation de la coordination chélatée de l'ion* $S_2O_3^{--}$ *par la spectrométrie infrarouge et Raman.* Note (*) de M. **Zélimir Gabelica**, présentée par M. Georges Chaudron.

Un nouveau thiosulfatocadmate de rubidium, $Rb_2[Cd(S_2O_3)_2]$ a été isolé à l'état cristallin. Les spectres infrarouges et Raman des composés isostructuraux $(NH_4)_2[Cd(S_2O_3)_2]$, $(NH_4)Rb[Cd(S_2O_3)_2]$ et $Rb_2[Cd(S_2O_3)_2]$ sont comparés et discutés. Dans les trois composés, l'ion thiosulfate, bidentate, est coordonné à l'atome de cadmium à la fois par O et par S.

Au cours d'une étude générale des composés de l'ion cadmium et de l'ion thiosulfate, l'établissement des diagrammes d'équilibre des systèmes ternaires CdS_2O_3-$M_xS_2O_3$-H_2O nous a permis de prévoir l'existence et d'isoler un certain nombre de thiosulfates complexes doubles de cadmium-métal alcalin (K^+, NH_4^+) [(1), (2)] et de cadmium-métal alcalino-terreux (Ba^{++}, Sr^{++}, Mg^{++}) (3). La spectroscopie vibrationnelle infrarouge et Raman nous a permis de préciser le type de coordination de l'ion $S_2O_3^{--}$ dans les divers composés obtenus.

Le diagramme d'équilibre du système ternaire CdS_2O_3-$Rb_2S_2O_3$-H_2O, établi à basse température (0° C) à cause de l'instabilité thermique de CdS_2O_3 (4), nous a permis d'isoler, entre autres, une phase cristalline stable dont la composition moléculaire, confirmée par l'analyse chimique, conduit à la formule $Rb_2[Cd(S_2O_3)_2]$ (I).

La similitude des rayons ioniques des cations NH_4^+ et Rb^+ ainsi que l'existence à l'état cristallin des sels à composition intermédiaire du type $(NH_4)_{2-x}Rb_x[Cd(S_2O_3)_2]$ nous a amené à rechercher des relations d'isotypie entre le composé (I) et le sel d'ammonium correspondant, $(NH_4)_2[Cd(S_2O_3)_2]$ (II) étudié précédemment (2).

Diffraction des rayons X. — Les radiogrammes X de poudre des composés (I) et (II) ainsi que celui du thiosulfatocadmate double d'ammonium et de rubidium, $(NH_4)Rb[Cd(S_2O_3)_2]$ (III) présentent des similitudes remarquables; l'évolution des distances réticulaires dans les trois sels laisse supposer que ceux-ci pourraient être isotypes. Cependant, étant donné le grand nombre de raies de faible intensité et assez mal définies présentes dans les diagrammes, les indications fournies par cette technique se révèlent malgré tout assez imprécises.

Spectrométrie infrarouge et Raman. — Les spectres infrarouges (spectromètre « Beckman » IR 12-substances dispersées dans l'huile minérale « Uvasol » entre fenêtres de Tl_2BrI) et Raman (spectromètre « Coderg » PHO équipé d'un laser He-Ne « Spectra Physics » de 50 mw) des composés (I), (II) et (III) présentent une allure semblable; on note aussi (tableau) une correspondance parfaite entre les fréquences de vibration observées dans le domaine 200-1 300 cm^{-1} (infrarouge) et 0-1 300 cm^{-1} (Raman).

Tout comme dans le cas de $Ni(tu)_4S_2O_3.H_2O$, seul composé dont la structure a révélé directement le caractère chélate du groupement $S_2O_3^{--}$ (5), et dans le cas de $(NH_4)_2[Cd(S_2O_3)_2]$ (2), le composé $Rb_2[Cd(S_2O_3)_2]$ présente un profil d'absorption caractéristique pour un groupement $S_2O_3^{--}$ bidentate, à savoir :

1° Le dédoublement systématique des modes dégénérés (E), la chélation étant responsable de l'abaissement de la symétrie C_{3v} de $S_2O_3^{--}$ dans le cristal (C_s ou C_1).

TABLEAU

Spectres infrarouges et Raman de $(NH_4)_2\,[Cd\,(S_2O_3)_2]$, $(NH_4)\,Rb\,[Cd\,(S_2O_3)_2]$ *et* $Rb_2\,[Cd\,(S_2O_3)_2]$.
Fréquences observées et attributions.

	$(NH_4)_2\,[Cd\,(S_2O_3)_2]$		$(NH_4)\,Rb\,[Cd\,(S_2O_3)_2]$		$Rb_2\,[Cd(S_2O_3)_2]$	
Attributions	Infrarouge	Raman	Infrarouge	Raman	Infrarouge	Raman
Modes de réseau.........	–	56 F	–	55 F	–	53 F
	–	78 F	–	75 F, ép	–	66 F
	–	–	–	84 F	–	90 m
	–	107 f, l	–	116 f, l	–	128 m
	–	205 F	–	205 F	–	204 F
	–	245 f, l	244 m	244 f	241 m	242 m, l
$\rho\, SO_3 = \nu_6\,(E)$...........	333 f	330 m	330 f	329 m	328 f	328 m
	366 f	365 F	364 m	365 F	364 m	368 F
$\nu\,(SS) = \nu_3\,(A_1)$..........	434 f	433 TF	432 f	430 TF	428 f	426 TF
$\delta_{as}\,(SO) = \nu_5\,(E)$.........	529 F	527 f	529 F	529 m	530 F	529 m
	561 m	562 m	560 m	561 m	559 m	560 m
$\delta_{sym}\,(SO) = \nu_2\,(A_1)$......	657 F	658 F	656 F	657 F	653 F	655 F
$\nu_{sym}\,(SO) = \nu_1\,(A_1)$.......	972 F	968 F	976 F	974 F	977 F	973 F
$\nu_{as}\,(SO) = \nu_4\,(E)$.........	1 112 F, l	1 120 m	1 117 F, l	1 131 m	1 126 F, l	1 137 F
	1 193 F, l	1 195 m, l	1 207 F, l	1 212 m	1 221 F, l	1 225 m

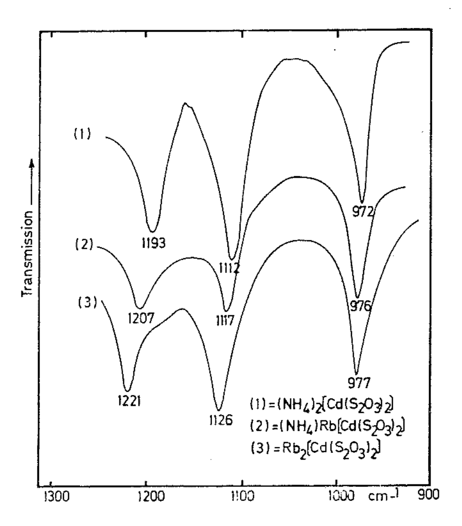
F : Fort; m : moyen; f : faible; l : large; ép : épaulement.

2° Le déplacement important de $\nu_{sym}\,(SO)$ vers les basses fréquences (977 cm^{-1} en infrarouge et 972 cm^{-1} en Raman), domaine caractéristique des groupements thiosulfate où des atomes d'oxygène participent à des liaisons.

3° L'écart important entre les deux composantes de $\nu_4\,(E)$ ($\Delta = 90\ cm^{-1}$), le pic situé du côté des basses fréquences correspondant à la vibration de la liaison S–O participant à la chélation.

4° La position de $\nu\,(SS)$ (426 et 428 cm^{-1}) et la haute fréquence de la deuxième composante de $\nu_4\,(E)$ (1 221 et 1 225 cm^{-1}), toutes deux caractérisant une liaison S–Cd.

Le remplacement de $(NH_4)^+$ par Rb^+ se traduit par de légers glissements réguliers de certaines fréquences, en particulier dans le cas du mode $\nu_4\,(E)$ (*figure*). Cela pourrait s'expliquer en admettant, dans le cas des composés d'ammonium, l'existence de liaisons NH–O du type hydrogène. La coordination de l'ion $S_2O_3^{--}$ *via* l'atome d'oxygène provoque effectivement un glissement de ν_1 et de ν_4 vers les basses fréquences, ν_3 se déplaçant vers les fréquences plus hautes ([1]), ce qui correspond à nos observations. Comme on pourrait s'y attendre, on note également des glissements réguliers de certaines fréquences de réseau (spectres Raman), ce qui laisse supposer que la contribution du cation monovalent (essentiellement par sa masse) est prépondérante dans les mouvements correspondants. Des modes de vibration dans lesquels le déplacement des atomes de Cd et de S sont prépondérants, seraient responsables des bandes observées vers 205 et 245 cm^{-1}; leur position reste inchangée pour les trois composés. Il est intéressant de noter que c'est dans ce domaine de fréquences qu'on retrouve les bandes correspondant à la vibration Cd-S dans le cas des nombreux composés où le cadmium est monodentate ([2]).



Spectres d'absorption infrarouge entre 900 et 1 300 cm^{-1}.

(1) De $(NH_4)_2$ [Cd $(S_2O_3)_2$]. (2) De (NH_4) Rb [Cd $(S_2O_3)_2$]. (3) De Rb_2 [Cd $(S_2O)_3]_2$.

Etant donné les analogies que possèdent les spectres de vibration des composés étudiés avec celui de $Ni(tu)_4S_2O_3 . H_2O$ pour lequel la structure bidentate est bien établie [5], nous proposons pour l'ion $[Cd(S_2O_3)_2]^{--}$, présent dans les composés (I), (II) et (III), la structure suivante :

$$\left[\begin{array}{ccccccccc} O & & & & S & & & & \\ & \diagdown & & \diagup & & \searrow & & & \\ & & S & & & & Cd & & \\ & \diagup & & \diagdown & & \nearrow & & & \\ O & & & & O & & & & \end{array}\begin{array}{ccccccccc} & & O & & & & O \\ & \swarrow & & \diagdown & & \diagup & \\ & & & & S & & \\ & \nwarrow & & \diagup & & \diagdown & \\ & & S & & & & O \end{array}\right]^{--}$$

dans laquelle le cadmium central, tétracoordonné, est entouré de deux atomes d'oxygène et de deux atomes de soufre.

(*) Séance du 17 juin 1974.

[1] Z. Gabelica, *Bull. Acad. Roy. Belg.* (Classe Sci.), 59, 1973, p. 1029.
[2] Z. Gabelica, *Bull. Acad. Roy. Belg.* (Classe Sci.), 59, 1973, p. 1164.
[3] Z. Gabelica, *Bull. Acad. Roy. Belg.* (Classe Sci.) (sous presse).
[4] R. Delhez et Z. Gabelica, *Ann. Soc. Sci. Bruxelles*, 83, 1969, p. 399.
[5] G. F. Gasparri, A. Mangia, A. Musatti et M. Nardelli, *Acta Crist.*, B 25, 1969, p. 203.

Université de Liège,
Département de Chimie générale
et de Chimie physique,
Institut de Chimie du Sart-Tilman,
4000 *Liège* 1,
Belgique.

CHIMIE MINÉRALE. — *Combinaisons séléniées de l'uranium dans les systèmes* USe_2-MSe (M = Mg, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni). Note (*) de M. **Henri Noël**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les séléniures MSe des éléments de transition 3 *d* et du magnésium forment avec le séléniure d'uranium USe_2 les combinaisons : $MUSe_3$ (M = V, Cr, Co, Ni); $M'USe_3$ (M' = Mn, Fe); FeU_2Se_5; MU_8Se_{17} (M = Mg, Ti à Ni). Ces séléniures sont isotypes des sulfures correspondants.

Dans des publications antérieures [(1), (2)], nous avons décrit les combinaisons sulfurées ternaires de l'uranium et d'éléments de transition 3 *d* se formulant : MUS_3(M = V, Cr, Co, Ni); $FeUS_3$; MU_2S_5 (M = Fe, Co); MU_8S_{17}(M = Ti à Ni). Nous publions ici les résultats relatifs aux séléniures correspondants.

Ces séléniures sont préparés par réaction à l'état solide, selon des méthodes précédemment décrites (1), à des températures comprises entre 800 et 1 000°C. USe_2 est préparé à 1 100°C, à partir d'uranium en copeaux et de sélénium en grains, pris en proportions stoechiométriques. Toutes les précautions doivent être prises au cours des préparations pour éviter la présence d'oxygène qui conduirait à la formation d'UOSe.

A. Composés $MUSe_3$. — 1. Les séléniures $MUSe_3$ (M = V, Cr, Co, Ni) cristallisent dans le système orthorhombique avec quatre motifs par maille. Ils sont isotypes de $CrUS_3$ (structure type $ScYS_3$). Les phases $CoUSe_3$ et $NiUSe_3$ sont apparemment déficitaires en sélénium; en effet, les préparations à partir des éléments pris dans les compositions stoechiométriques conduisent à des mélanges où apparaissent en diffraction X les raies caractéristiques de CoU_8Se_{17} et NiU_8Se_{17}. Par contre, pour les compositions « $CoUSe_{2,7}$ » et « $NiUSe_{2,8}$ », on obtient des diagrammes de rayons X exempts de raies supplémentaires; ces formules conduisent à des densités calculées de 8,16 et 8,04 en désaccord avec les densités expérimentales qui sont respectivement de 8,70 et 8,50 : ces phases seraient donc plutôt excédentaires en cations – par exemple $Co_{1,25}USe_3$ (d_{cal} = 8,80) – ou doublement non stoechiométriques.

2. $FeUSe_3$ et $MnUSe_3$ cristallisent dans le système orthorhombique et sont isotypes de $FeUS_3$. Le calcul des volumes élémentaires des mailles de $MnUSe_3$ (461 Å^3) et de $FeUSe_3$ (439 Å^3) montre que le manganèse a, dans l'état d'oxydation II, un rayon supérieur à ceux des autres éléments de transition 3 *d*, en accord avec d'autres auteurs (4). Ceci explique pourquoi le sulfure $MnUS_3$ n'a pu être obtenu.

Le type cristallin de ces phases est distinct du précédent et présente une certaine analogie avec celui des composés de type $YbNdS_3$ (3) : la maille est plate et le petit paramètre a = 3,79 Å pour $FeUS_3$, a = 3,94 et 3,93 Å pour $FeUSe_3$ et $MnUSe_3$ respectivement correspondrait à la hauteur d'un prisme d'atomes de soufre ou de sélénium constituant l'environnement de l'uranium. Dans $CrUS_3$ (5), nous avons montré que l'uranium est dans ce même type d'environnement 8-prismatique, et la hauteur du prisme de 3,75 Å.

La structure type $FeUS_3$ ne différerait alors de celle de $CrUS_3$ que par les arrangements entre ces prismes et les octaèdres d'atomes de soufre coordinant l'élément 3 *d*. Une telle relation structurale a été discutée (6) à propos des structures de $ScYS_3$ et de $YbNdS_3$.

B. Composé FeU_2Se_5. — Ce séléniure cristallise dans le système monoclinique et est isotype de FeU_2S_5 et CoU_2S_5 ; c'est le seul composé sélénié de ce type que nous ayons pu obtenir; nos essais avec les autres éléments M ont toujours conduit au mélange des autres séléniures.

C. Type MU_8Se_{17}. — Ces composés, de symétrie monoclinique, peuvent être obtenus comme les sulfures dont ils sont isotypes, pour tous les éléments de transition 3 *d* du titane au nickel; MgU_8Se_{17} existe également, alors que le sulfure correspondant n'avait pu être obtenu : il semble que le magnésium ait un rayon trop grand pour que ce sulfure ternaire puisse se former.

Nous avons déterminé la structure d'un des éléments de ce type cristallin : CrU_8S_{17} ([5]). Cette structure, qui est décrite dans le groupe d'espace C 2/*m*, confirme la formulation proposée, avec deux motifs par maille.

Tous ces séléniures sont obtenus sous forme de poudre de couleur gris-noir, et présentent la même sensibilité à l'humidité atmosphérique que USe_2, avec formation de UOSe. Des monocristaux, stables à l'air, se forment au cours de la synthèse, surtout pour $MnUSe_3$

Tableau I

	a (Å)	*b* (Å)	*c* (Å)	d_{calc}	d_{exp}	Groupe spatial	
$VUSe_3$	7,278 (3)	6,380 (3)	9,405 (4)	7,99	7,80	P *n a m*	–
$CrUSe_3$	7,484 (4)	6,382 (2)	9,276 (4)	7,88	7,72	»	–
« $CoUSe_{2,7}$ »	7,338 (5)	6,229 (4)	9,063 (6)	8,16	8,70	»	–
« $NiUSe_{2,8}$ »	7,540 (4)	6,223 (3)	8,976 (5)	8,04	8,50	»	–
$FeUSe_3$	3,942 (3)	12,206 (5)	9,117 (4)	8,04	7,95	C *m c m*,	C *m c* 2_1
$MnUSe_3$	3,929 (3)	12,771 (5)	9,194 (3)	7,63	7,54	»	»

	a (Å)	*b* (Å)	*c* (Å)	β	d_{calc}	d_{exp}
		Groupe spatial : C *c*; C 2/*c*; C 2 *c m*				
FeU_2Se_5	15,368 (9)	6,595 (4)	7,386 (7)	96°40′ (5)	8,27	8,10
		Groupe spatial : C 2/*m*				
MgU_8Se_{17}	14,02 (1)	8,771 (5)	11,016 (7)	101 57 (5)	8,08	8,00
TiU_8Se_{17}	13,956 (9)	8,789 (4)	10,901 (8)	101 46 (6)	8,36	8,14
VU_8Se_{17}	13,961 (9)	8,776 (4)	10,916 (8)	101 46 (5)	8,36	8,18
CrU_8Se_{17}	13,914 (9)	8,786 (4)	10,912 (7)	101 48 (5)	8,39	8,21
MnU_1Se_{17}	14,026 (9)	8,779 (6)	11,007 (9)	102 03 (6)	8,27	8,10
FeU_8Se_{17}	13,982 (9)	8,762 (4)	10,943 (7)	101 58 (5)	8,36	8,23
CoU_8Se_{17}	13,964 (9)	8,752 (4)	10,933 (7)	102 02 (5)	8,40	8,28
NiU_8Se_{17}	13,935 (9)	8,749 (4)	10,904 (7)	102 00 (5)	8,44	8,30

Tableau II

X = S, Se	Mg	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
MUX_3	–	–	+	+	X = Se	+	+	+
MU_2X_5	–	–	–	–	–	+	X = S	–
MU_8X_{17}	X = Se	+	+	+	+	+	+	+

et $FeUSe_3$, ou peuvent être préparés par la méthode de transport en phase gazeuse, en utilisant l'iode ou le brome comme agent de transport.

Les paramètres cristallins de ces composés nouveaux sont donnés dans le tableau I; ils ont été calculés, par les méthodes décrites en [2], par isotypie avec les sulfures.

Nous avons rassemblé dans le tableau II tous les chalcogénures mixtes que nous avons ainsi préparés.

(*) Séance du 1er juillet 1974.

[1] H. Noel, J. Padiou et J. Prigent, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 206.

[2] H. Noel, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 463.

[3] T. Vovan et P. Khodadad, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 3454.

[4] P. Poix, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 1017.

[5] (A paraître).

[6] D. Carre, J. Flahaut, R. Khodadad, P. Laruelle, N. Rodier et T. Vovan, *J. Solid State Chem.*, 7, 1973, p. 321.

Université de Rennes,
Équipe associée au C. N. R. S.,
Laboratoire de Chimie minérale B,
avenue du Général-Leclerc,
35031 *Rennes-Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Synthèse et étude structurale d'un nouvel arséniure ternaire de nickel et de molybdène* : $Ni_xMo_2As_3$. Note (*) de MM. **Roland Guérin**, **Michel Potel** et **Marcel Sergent**, présentée par M. Georges Chaudron.

Un nouvel arséniure $Ni_xMo_2As_3$ ($0,7 \leq x \leq 1$) a été synthétisé. Il cristallise dans le système monoclinique, groupe spatial C 2/*m*. L'étude structurale effectuée sur monocristal conduit à un facteur R de 0.06. Cette structure dérive de NiAs et présente des chaînes Mo-Mo en zigzag le long de l'axe *b*.

Les systèmes MAs-(MoAs), pour M = Ti, V, Cr, Mn, Fe, présentent des solutions solides étendues de type MnP ([1]). Par contre, dans le système NiAs-(MoAs), il n'existe qu'une phase $NiMo_2As_3$, qui présente une non-stœchiométrie : $Ni_xMo_2As_3$ ($0,7 \leqq x \leqq 1$). Les phases sont préparées par synthèse directe, en tube de silice, sous vide, à 900°C; elles sont étudiées sur diffractomètre X à compteur proportionnel (λ $CuK_{\bar{\alpha}} = 1,541$ Å).

Des monocristaux noirs, brillants, de forme parallélépipédique, sont obtenus par recuits à 1 100°C; leur étude conduit à un système monoclinique : groupe de Laüe 2/*m*, groupes spatiaux : C *m*, C 2, C 2/*m*, compatibles avec les extinctions systématiques relevées sur $h\,k\,l$: $h+k=2\,n+1$.

Les limites de composition ont été précisées par des mesures de densité qui, de plus, conduisent à un nombre de motifs par maille Z=4.

Les paramètres cristallins sont affinés sur poudre avec du silicium comme étalon interne, par la méthode des moindres carrés (tableau I).

L'étude structurale a été effectuée sur un monocristal de dimensions 0,07 × 0,04 × 0,04 mm, à l'aide d'un diffractomètre automatique « Nonius » CAD 3 (λ $MoK_{\bar{\alpha}} = 0,711$ Å).

TABLEAU I

$x = 0,7$	$x = 0,83$	$x = 1$
a = 13,036 (6)	a = 13,029 (5)	a = 13,054 (5)
b = 3,318 (1)	b = 3,327 (1)	b = 3,343 (1)
c = 8,760 (2)	c = 8,742 (2)	c = 8,781 (3)
β = 105°58 (2)	β = 105°32 (2)	β = 105°13 (2)

TABLEAU II (*)

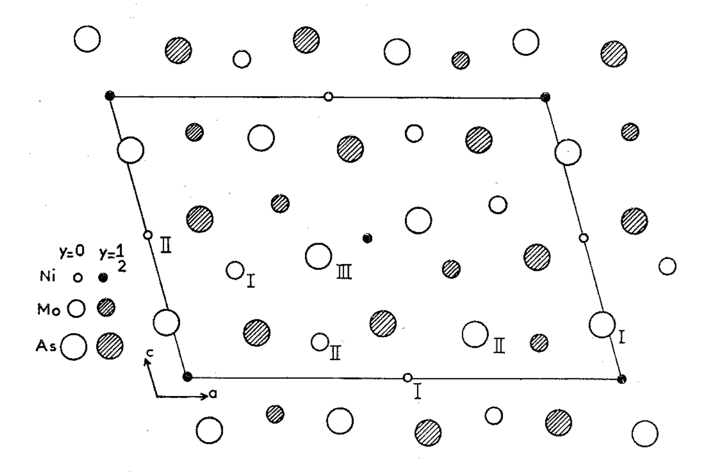
	x	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{13}
Ni_I (2 *b*), $\tau = 1$......	0,5	0	13,4 (9)	300 (10)	35 (2)	6,0 (9)
Ni_{II} (2 *c*), $\tau = 0,66$...	0	0,5	15 (2)	240 (30)	190 (30)	27 (4)
Mo_I (4 *i*)............	0,17550 (6)	0,37806 (9)	9,2 (3)	154 (5)	15,0 (7)	3,4 (3)
Mo_{II} (4 *i*)............	0,32461 (6)	0,13127 (9)	9,8 (4)	152 (5)	15,4 (7)	4,3 (4)
As_I (4 *i*)............	0,98234 (8)	0,19531 (9)	11,6 (5)	167 (7)	32,6 (9)	1,8 (5)
As_{II} (4 *i*)............	0,68218 (8)	0,15661 (9)	11,5 (4)	162 (6)	17,6 (8)	3,8 (4)
As_{III} (4 *i*)............	0,37591 (8)	0,43632 (9)	11,4 (5)	264 (8)	20,5 (9)	4,9 (5

$\beta_{12} = \beta_{23} = 0$.

(*) Tous les facteurs β sont multipliés par 10^4.

Les positions atomiques, après exploitation d'une fonction de Patterson tridimensionnelle dans le groupe C 2/*m*, ont été affinées à l'aide d'un programme SFLS-5 ([2]), pour 1304 réflexions indépendantes et conduisent à R=0,10. Après affinement des facteurs de température anisotrope et des taux d'occupation du nickel, le facteur R devient 0,06.

L'étude dans les groupes C *m* ou C 2 n'est pas significativement différente et la structure est décrite dans le groupe C 2/*m*.



Les positions atomiques, les facteurs de température anisotrope sont présentés dans le tableau II, ainsi que les taux d'occupation du nickel; à partir de ceux-ci, on voit que la composition du monocristal est : $Ni_{0,83}Mo_2As_3$.

TABLEAU III

Ni_I-4 As_I	= 2,438 (0)	Ni_{II}-4 As_{III}	= 2,284 (0)	As_I-2 As_{II}	= 3,182 (1)
-2 As_{II}	= 2,406 (0)	-2 As_I	= 2,612 (1)	-2 As_{III}	= 3,267 (1)
-2 Mo_{II}	= 2,815 (0)	-2 Mo_I	= 2,766 (0)	-2 As_{II}	= 3,653 (1)
-4 Mo_I	= 3,863 (0)	-4 Mo_{II}	= 3,806 (0)	-2 As_{III}	= 3,662 (1)
Mo_I-As_{III}	= 2,525 (1)	Mo_{II}-As_{II}	= 2,495 (1)	-As_{II}	= 3,835 (1)
-2 As_{III}	= 2,535 (1)	-2 As_{II}	= 2,545 (1)	As_{II} -2 As_{III}	= 3,443 (1)
-2 As_{II}	= 2,571 (1)	-As_{III}	= 2,572 (1)	-As_{III}	= 3,829 (1)
-As_I	= 2,600 (1)	-2 As_I	= 2,588 (0)	-2 As_{II}	= 3,993
-2 Mo_I	= 2,982	-2 Mo_{II}	= 3,075	As_{III}-As_{III}	= 3,129
-Mo_{II}	= 3,262 (1)	-Mo_I	= 3,262 (1)		

La structure dérive de NiAs, avec un empilement hexagonal compact déformé d'arsenic suivant la rangée $10\bar{1}$; les sites octaédriques d'une même couche sont occupés par des atomes de nickel et de molybdène. La figure représente la projection de la structure sur le plan (010).

Alors que les octaèdres contenant Ni_I sont presque réguliers et totalement occupés, ceux contenant Ni_{II} sont plus déformés (coordinence 4+2); seuls ces octaèdres peuvent avoir un taux d'occupation variable avec la composition : ainsi, pour $x=0{,}7$ ($\tau=0{,}4$) et $x=1$ ($\tau=1$).

Les molybdènes occupent des octaèdres très déformés, ce qui conduit à la formation de deux types de chaînes régulières en zigzag se développant le long de l'axe *b* : chaîne

Mo_I-$Mo_I = 2{,}982$ Å, chaîne Mo_{II}-$Mo_{II} = 3{,}075$ Å. Les chaînes d'un même type sont reliées entre elles par des atomes de nickel : (Ni_I-$Mo_{II} = 2{,}815$ Å; Ni_{II}-$Mo_I = 2{,}766$ Å).

Ces phases présentent, du reste, une susceptibilité magnétique indépendante de la température $\chi_g \simeq 0{,}1 . 10^{-6}$ u. é. m. C. G. S.

Les distances interatomiques sont données dans le tableau III.

(*) Séance du 1er juillet 1974.

(1) R. GUÉRIN, M. SERGENT et J. PRIGENT, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1278.
(2) C. T. PREWITT, *Fortran IV Full Matrix Crystal. Least Squares* Programm, SFLS-5, 1966.

Université de Rennes,
Laboratoire de Chimie minérale B,
Équipe associée au C. N. R. S.,
avenue du Général-Leclerc,
35031 *Rennes-Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Synthèse et caractéristiques cristallographiques de nouveaux tantalates et niobates d'europium divalent de type* $Ba_5Ta_4O_{15}$. Note (*) de MM. **Jean-Paul Fayolle** et **Bernard Raveau**, présentée par M. Georges Chaudron.

Par action des oxydes Eu_2O_3, M_2O_5 (M = Ta ou Nb) et du tantale ou du niobium métallique, deux nouveaux composés d'europium divalent $Eu_5M_4O_{15}$ ont été isolés et caractérisés. L'étude des intensités des diffractogrammes de poudre de ces composés, met en évidence une structure de type $Ba_5Ta_4O_{15}$. Le comportement du niobium se distingue de celui du tantale par l'existence d'une phase plus réduite $Eu_5Nb_4O_{14}$, dont la structure est apparentée à celle de $Ba_5Ta_4O_{15}$.

Le strontium malgré sa taille très inférieure à celle du baryum est susceptible de présenter certaines analogies avec ce dernier. Ainsi, Galasso et Katz ([1]) mettent en évidence un composé $Sr_5Ta_4O_{15}$ isomorphe du tantalate et du niobate de baryum de même formulation. Cette phase n'a cependant pu être obtenue à l'état pur; par ailleurs, ces auteurs signalent que toutes les tentatives de préparation de l'homologue du niobium ont échoué. Les précédentes études effectuées au laboratoire [([2]), ([3])], des oxydes ternaires d'europium et de tantale (ou de niobium), ont montré la grande analogie du comportement de l'europium divalent et du strontium dans ces composés. Dans un but de comparaison, nous nous sommes attachés à synthétiser et à étudier les tantalates et niobates d'europium divalent de type $Ba_5Ta_4O_{15}$.

Afin d'éviter la préparation et surtout la volatilisation de l'oxyde EuO, les réactions ont été effectuées à partir des mélanges des oxydes d'europium trivalent $EuMO_4$ et Eu_3MO_7 et de métal M (M = Ta ou Nb). Les mélanges des oxydes $EuMO_4$ et Eu_3MO_7 ont été préparés à partir des oxydes Eu_2O_3 et M_2O_5 intimement broyés, puis chauffés à l'air en creuset de platine à des températures comprises entre 1 100 et 1 200°C. Les mélanges obtenus sont ensuite réduits par le tantale ou le niobium. Cette dernière réaction est effectuée en creuset de molybdène placé dans un tube de silice scellé sous vide à des températures comprises entre 1 000 et 1 100°C. Dans ces conditions, deux nouvelles phases ont été isolées suivant la réaction

$$2\,EuMO_4 + Eu_3MO_7 + 1\,M \rightarrow Eu_5M_4O_{15} \qquad (M = Ta,\ Nb).$$

La teneur en oxygène de ces phases a été vérifiée par étude de leur oxydation à l'air, suivie par ATG. Les produits obtenus se présentent sous la forme d'une poudre finement cristallisée de couleur noire dans le cas du niobium et brune dans le cas du tantale.

Les diffractogrammes de ces phases ont été indexés par isotypie avec le tantalate $Ba_5Ta_4O_{15}$, dans le système hexagonal avec pour paramètres :

$$a = 5{,}65_2\ \text{Å}, \quad c = 11{,}42_8\ \text{Å} \quad \text{pour } Eu_5Nb_4O_{15},$$
$$a = 5{,}65_2\ \text{Å}, \quad c = 11{,}46_9\ \text{Å} \quad \text{pour } Eu_5Ta_4O_{15}.$$

Nous remarquons que les paramètres de ces composés sont très voisins de ceux du composé $Sr_5Ta_4O_{15}$ ([1]) (a = 5,67 Å, c = 11,42 Å) et nettement plus petits que ceux des homologues du baryum (a = 5,79 Å, c = 11,75 Å) en accord avec les tailles relatives de ces éléments.

Les densités de ces phases, mesurées par pycnométrie, impliquent un motif $Eu_5M_4O_{15}$ par maille :

$d_{exp} = 7{,}20$, $d_{calc} = 7{,}12$ pour $Eu_5Nb_4O_{15}$,

$d_{exp} = 9{,}21$, $d_{calc} = 9{,}02$ pour $Eu_5Ta_4O_{15}$.

Les conditions de réflexion observées d'après les diffractogrammes sont compatibles avec le groupe P $\bar{3}$ m 1 proposé pour $Ba_5Ta_4O_{15}$ [1]. Ne disposant pas de monocristaux de taille convenable, les mesures des intensités ont été effectuées à partir des diagrammes

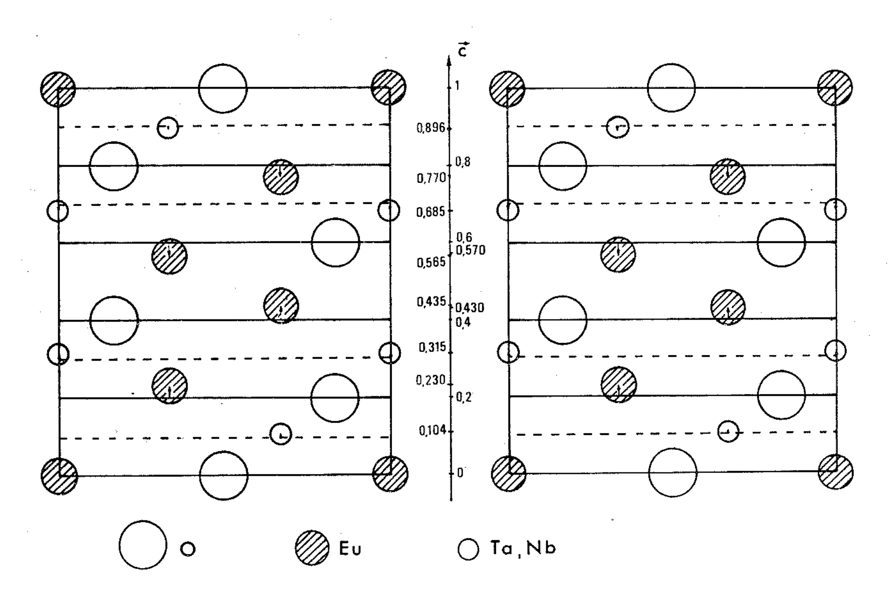


Fig. 1. — Structure dans le plan (110) des phases $Eu_5Ta_4O_{15}$ et $Eu_5Nb_4O_{15}$.

de poudre. Pour chacun des composés, 37 réflexions possibles, soit 20 raies visibles ont été utilisées pour les calculs des facteurs de structure.

L'isotypie de ces phases avec le composé $Ba_5Ta_4O_{15}$ [1] conduit à penser que leur structure est constituée d'un empilement de cinq couches approximativement compactes d'europium et d'oxygène de formulation EuO_3, suivant la séquence ABCBC. Dans ces conditions, pour obtenir des distances raisonnables entre les atomes d'oxygène de deux couches successives nous sommes amenés à positionner ces dernières, dans les deux cas tantale et niobium, de la façon suivante :

3 O_I en (e) : 1/2 00 -0 1/2 0-1/2 1/2 0;

$$6\,O_{II} \text{ en } (i) : \left\{\begin{matrix} x\,\bar{x}\,z;\; x\,2\,x\,z;\; 2\,\bar{x}\,\bar{x}\,z \\ \bar{x}\,x\,\bar{z};\; \bar{x}\,2\,\bar{x}\,\bar{z};\; 2\,x\,x\,\bar{z} \end{matrix}\right\} x = 1/6;\; z = 1/5;$$

$$6\,O_{II} \text{ en } (i) : \left\{\begin{matrix} x\,\bar{x}\,z;\; x\,2\,x\,z;\; 2\,\bar{x}\,\bar{x}\,z \\ \bar{x}\,x\,\bar{z};\; \bar{x}\,2\,\bar{x}\,\bar{z};\; 2\,x\,x\,\bar{z} \end{matrix}\right\} x = 1/6;\; z = 3/5.$$

Plusieurs cycles d'affinement sur les positions des atomes lourds ont ensuite été effectués en utilisant un facteur d'agitation global B = 1 Å^2 et conduisant aux positions atomiques suivantes :

1 Eu en (*a*) : 0 0 0;

2 Eu en (*d*) : 1/3 2/3 *z*; 2/3 1/3 $\bar{z}$ avec *z* = 0,77 pour M = Ta et Nb;

2 Eu en (*d*) : 1/3 2/3 *z*; 2/3 1/3 $\bar{z}$ avec *z* = 0,435 pour Ta et *z* = 0,430 pour Nb;

2 M en (*d*) : 1/3 2/3 *z*; 2/3 1/3 $\bar{z}$ avec *z* = 0,104 pour Ta et Nb;

2 M en (*c*) : 0 0 *z*; 0 0 $\bar{z}$ avec *z* = 0,315 pour Ta et Nb.

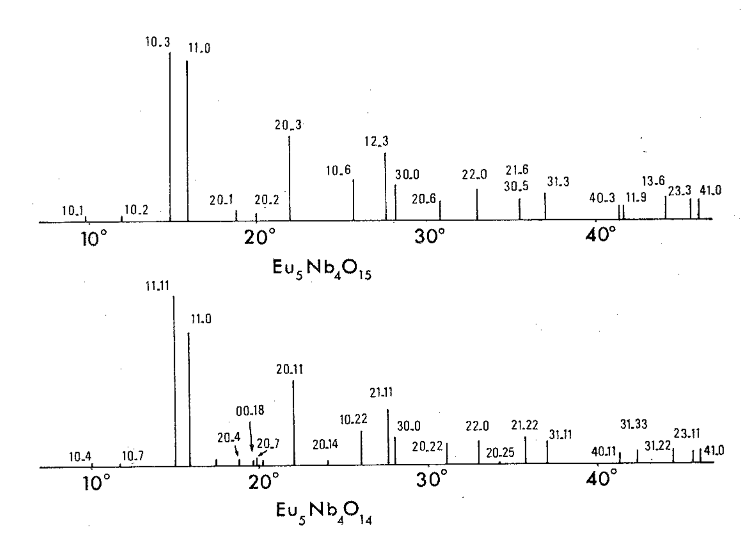


Fig. 2, — Diffractogrammes des niobates d'europium divalent.

Dans ces conditions les valeurs du facteur d'accord calculé sur les intensités sont respectivement de 0,08 dans le cas du tantale et 0,13 dans le cas du niobium. Compte tenu du nombre limité d'informations nous n'avons pas cherché à affiner les positions des atomes d'oxygène. La figure 1 qui représente schématiquement la structure suivant « *c* » montre que les positions des atomes lourds diffèrent du modèle compact idéal : la plupart des ions europium sont en effet situés hors des couches d'oxygènes; de même les ions M en coordinence octaédrique ne sont pas situés à égale distance de deux couches d'oxygène consécutives. Un calcul effectué en utilisant ce modèle de répartition conduit à des valeurs du facteur R beaucoup plus élevées R = 0,25 pour M = Ta, et R = 0,24 pour M = Nb. Il est également intéressant de remarquer que les ions métalliques ont tendance à se déplacer vers le seul espace non occupé entre les deux couches oxygénées situées à *z* = 0,4 et 0,6. Ce résultat est à rapprocher de celui obtenu par Galasso et Katz [1] pour $Ba_5Ta_4O_{13}$.

L'obtention des composés $Ba_5Ta_4O_{13}$ et $Ba_5Nb_4O_{13}$ de paramètres identiques à $Ba_5Ta_4O_{15}$ laissait prévoir la possibilité d'existence de lacunes sur le réseau des oxygènes. Toutes les tentatives de préparation de composés plus réduits $Eu_5Ta_4O_{15-x}$ ($0 < x \leqq 2$)

ont échoué. Ce résultat est en accord avec la difficulté d'obtention pour le tantale de l'état d'oxydation +IV. En revanche, par réduction des mélanges d'oxydes $EuNbO_4$ et Eu_3NbO_7 par le niobium, nous isolons une nouvelle phase dont le diffractogramme est apparenté à celui du composé $Eu_5Nb_4O_{15}$ (voir *fig.* 2). La conservation de la masse au cours de la réaction, ainsi que le gain de masse observé par ATG au cours de la réaction d'oxydation permettent d'écrire l'équation

$$1{,}40\,EuNbO_4 + 1{,}20\,Eu_3NbO_7 + 1{,}40\,Nb \rightarrow Eu_5Nb_4O_{14}.$$

Cette phase se présente également sous la forme d'une poudre noire finement cristallisée. Une étude par diffraction électronique a permis d'indexer son diffractogramme dans le système hexagonal avec pour paramètres :

$$a = 5{,}66_8\ \text{Å}, \qquad c = 41{,}26\ \text{Å}.$$

La valeur du paramètre « a » voisine de celle obtenue pour $Eu_5Nb_4O_{15}$, montre que la structure de cette phase peut encore être décrite au moyen de couches hexagonales d'europium et d'oxygène. La valeur de « c » élevée laisse prévoir un empilement différent des couches d'europium et d'oxygène suivant c. Toutefois, une étude sur poudre n'est pas possible en raison du nombre limité d'informations qu'elle apporterait, devant le nombre important de paramètres variables à résoudre.

Par ailleurs, nous n'avons pas isolé de composé $Eu_5Nb_4O_{13}$ holomogue de $Ba_5Nb_4O_{13}$ (1) correspondant à une réduction totale du niobium à l'état +IV. Le problème qui se pose actuellement pour ces phases est celui de la non-stœchiométrie. Des essais de préparation de composés intermédiaires entre $Eu_5Nb_4O_{15}$ et $Eu_5Nb_4O_{14}$ n'ont pas permis de mettre en évidence de passage continu entre ces deux phases. Ce dernier résultat, ainsi que la valeur élevée du paramètre « c » pour $Eu_5Nb_4O_{14}$ sont en faveur de l'existence de microphases résultant d'empilements différents des couches europium-oxygène. Une étude par microscopie électronique devrait permettre d'approfondir les mécanismes de non-stœchiométrie dans ces composés.

(*) Séance du 1er juillet 1974.

(1) GALASSO et KATZ, *Acta Cryst.*, 14, 1961, p. 647.
(2) G. DESGARDIN, J. P. FAYOLLE et B. RAVEAU, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 1101.
(3) J. P. FAYOLLE, F. STUDER, G. DESGARDIN et B. RAVEAU, *J. Solid. State Chem.* (à paraître).

Groupe de Cristallographie et Chimie du Solide,
Laboratoire de Chimie minérale industrielle,
E. R. A. 305,
Université de Caen,
14032 *Caen-Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Stéréochimie de « l'alcoxypropargylation » de quelques phénylcétones.* Note (*) de M. **François Mercier**, Mme **Nicole Le Goff** et M. **Roland Epsztein**, présentée par M. Henri Normant.

L'étude en RMN des produits « d'alcoxypropargylation » des cétones R'COPh (R' = C≡CH, Me, Et, *t*-Bu) montre que le diastéréoisomère principal possède toujours la configuration ci-dessous :

Ph
RC≡C   OR''
HO   R'
H

Il apparait donc que, contrairement à ce que l'on observe en série aldéhydique, la stéréosélectivité de la réaction ne peut être expliquée ici par des facteurs stériques.

Nous avions signalé précédemment ([1]) que « l'alcoxypropargylation » des aldéhydes (schéma ci-dessous, R'' = H) conduit préférentiellement à un éther alcool de configuration *érythro*.

$$\underset{\mathbf{1}}{RC{\equiv}CCH_2OR'''} \xrightarrow[2)\ ZnI_2]{1)\ BuLi/THF} RC{\equiv}C{=}CHOR''',ZnI^{\oplus} \xrightarrow{R'R''CO} RC{\equiv}C\underset{R'''O}{CH}{-}\underset{OH}{C}(R')(R'')$$

Avec un céto-17 stéroïde ([2]), la condensation est presque stéréospécifique puisque pratiquement un seul diastéréoisomère, lui aussi de configuration *érythro*, a été isolé.

Ces résultats peuvent être expliqués qualitativement par une hypothèse proposée dans un cas analogue ([3]), qui fait intervenir un état intermédiaire stabilisé par le recouvrement partiel des orbitales π de l'organométallique et du carbonyle.

R, H
C=C=C
–Zn   OR'''
R'
O=C
R''

Nous nous sommes proposé d'étendre nos recherches à diverses autres cétones afin de voir dans quelle mesure la règle ci-dessus est générale et s'il existe une relation entre la stéréochimie et la taille des substituants R' et R''.

Les résultats obtenus lors de la condensation de l'éther **1** (R = Me_3Si, R''' = tétrahydropyrannyl-2) avec quelques phénylcétones, nous ont semblé mériter d'être mentionnés par la présente Note préliminaire.

Dans le tableau I sont représentées les principales données de RMN (déterminées sur les mélanges) des glycols silylés et acétyléniques vrais résultant de l'hydrolyse des dérivés tétrahydropyrannylés obtenus. Le bilan stéréochimique de la réaction a été calculé à partir de ces valeurs.

TABLEAU I

$\delta\,(10^{-6})$ *dans* $CDCl_3$, TMS *interne*

R′	Rdt (%)	R = H	H_1	R = Me_3Si	H_1	*a* (%)
2 Me...........	94	*a* 2,42	4,39	0,17	4,47	66
		b 2,33	4,44	0,10	4,40	
3 Et............	88	*a* 2,53	4,56	–	–	68
		b 2,35	4,52	–	–	
4 HC≡C.......	30	*a* 2,72	4,36	0,12	4,31	60
		b 2,40	4,53	0,12	4,52	
5 *t*-Bu..........	77	*a* 2,52	4,99	0,11	4,96	69
		b 2,40	4,95	0,05	4,87	
6 H (1).........	65	*a* –	–	0,10	4,31	36
		b –	–	0,12	4,48	

Comme on le verra plus bas, la configuration du produit majoritaire est, dans tous les cas, celle qui est représentée en projection de Newman par le schéma *a*. Si l'on considère que la taille des substituants croît dans l'ordre HC≡C < Me < Et < Ph < *t*-Bu, il s'agit, à l'exception du composé **5** *a*, du diastéréoisomère *thréo*. Il faut cependant faire une réserve pour les glycols **4** en raison du mauvais rendement de l'opération. Il n'est pas exclu, en effet, qu'au cours de la préparation, une des formes soit éliminée préférentiellement par suite de réactions secondaires.

L'identification des glycols diastéréoisomères ne semblait pas, *a priori*, être aisée. En effet, si en série bisecondaire la détermination peut être faite par spectrographie de RMN des acétonides correspondants en tenant compte de la valeur du couplage des deux protons de l'hétérocycle, il n'en est pas de même en série secondaire tertiaire où il n'y a plus qu'un seul hydrogène. Une autre difficulté réside dans le fait que, dans ce cas,

le rendement en dioxolanne n'est pas le même pour les deux diastéréoisomères. Ainsi, pour le mélange de glycols **3**, on assiste à un enrichissement en dérivé *a*. Notons cependant que ceci constitue une première indication en faveur de l'attribution, à ce dernier, de la configuration *trans*, donc *thréo*.

Il était toutefois prévisible que le déplacement chimique du proton de l'hétérocycle, ainsi d'ailleurs que celui du reste R, doivent être différents suivant qu'ils sont en *cis* ou en *trans* vis-à-vis du phényle. Dans ce dernier cas, l'influence du reste aromatique est négligeable, dans l'autre, elle doit être liée à l'orientation de ce reste. En fait, l'examen d'un modèle des dioxolannes des composés **2** à **4** semble indiquer que R devrait, dans la configuration *érythro*, se trouver à l'intérieur du cône d'anisotropie du noyau, comme cela a déjà été observé en série tétrahydrofurannique [4]. Ceci est en accord avec ce que l'on observe pour les composés bisecondaires **6** (tableau II). Plus douteux est le cas des dérivés **5**.

TABLEAU II

RC≡C–CH₁–C(Ph)(R′) (O–C(Me)(Me)–O ring)

δ (10^{-6}) dans $CDCl_3$, TMS interne

R′	Rdt (%)	R = H *a*	R = H *b*	R = Me_3Si *a*	R = Me_3Si *b*	H_1 (*) *a*	H_1 (*) *b*
2 Me........	80	2,63	2,27	0,24	−0,08	4,66	4,86
3 Et.........	80	2,64	2,26	0,23	−0,07	4,64	4,84
4 HC≡C....	79	2,64	2,24	0,21	−0,10	4,43	5,18
5 *t*-Bu.......	70	2,80	2,59	0,25	0,08	5,08	5,17
6 H.........	86	2,48	2,10	0,17	−0,05	4,31	4,90

(*) Le δ de ce proton est pratiquement indépendant de la nature de R.

Si l'on regarde le tableau II, on voit que dans les dioxolannes dérivant de **2** *a*, **3** *a* et **4** *a*, le proton acétylénique résonne à 2,63-2,64.10^{-6} et les protons silylés à 0,21-0,24.10^{-6}, c'est-à-dire près des pics correspondants des dioxolannes *thréo* ou *érythro* dépourvus de reste aromatique [5], alors que, dans leurs diastéréoisomères, les mêmes protons sortent à des champs nettement plus forts, le δ atteignant une valeur négative pour les Me_3Si. En ce qui concerne maintenant le proton de l'hétérocycle, c'est dans l'isomère *b* que cet atome est blindé. Le cas des composés **5** est moins net. Cependant, les variations de déplacement chimique du reste R, plus spécialement lorsque celui-ci est Me_3Si, nous semblent être suffisamment significatifs ici aussi pour permettre d'identifier les deux diastéréoisomères.

Les conclusions ci-dessus ont été confirmées par la synthèse de certains des glycols ou de leurs dérivés saturés par une voie dont la stéréochimie est connue [6] :

EtCH(OH) COEt + PhMgBr → EtCH(OH) C(OH)PhEt [7] *thréo* majoritaire,

PhCOCHO + 2 EtMgBr → EtCH(OH) C(OH) PhEt [8] *érythro* majoritaire,

PhCOCHO + 2 HC≡CMgBr → **4** *érythro* majoritaire.

Les résultats obtenus ici semblent inattendus. Il était en effet raisonnable de prévoir, si l'hypothèse invoquée plus haut était valable, que les rapports de stéréosélectivité b/a, compte tenu de la taille des groupements R′, varieraient dans l'ordre

$$\mathbf{6}\,b/\mathbf{6}\,a > \mathbf{4}\,b/\mathbf{4}\,a > \mathbf{2}\,b/\mathbf{2}\,a > 1 > \mathbf{5}\,b/\mathbf{5}\,a.$$

Or, ce n'est pas le cas.

L'inversion de stéréochimie constatée pour les composés **2**, **3** et **4**, et le fait que le rapport b/a est, aux erreurs d'expérience près, le même pour tous les produits étudiés ici, paraissent donc montrer que les facteurs stériques ne suffisent pas à expliquer la sélectivité de la réaction. Notons ici qu'un comportement « anormal » a déjà été observé lors de la condensation d'organométalliques avec des composés carbonylés phénylés [9].

(*) Séance du 8 juillet 1974.

(1) F. Mercier, R. Epsztein et S. Holand, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 690.
(2) H. Chwastek, N. Le Goff, R. Epsztein et M. Baran-Marszak, *Tetrahedron*, 30, 1974, p. 603.
(3) M. Karila, M.-L. Capmau et W. Chodkiewicz, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 342.
(4) G. Dana et J.-P. Girault, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 1650.
(5) Travail en cours.
(6) D. J. Cram et D. R. Wilson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 1245.
(7) M. Tiffeneau et J. Levi, *Bull., Soc. chim. Fr.*, (4), 33, 1923, p. 735.
(8) T. I. Temnikova, *J. Gen. Chem. U. S. S. R.*, 11, 1941, p. 77.
(9) M. Saniere-Karila, M.-L. Capmau et W. Chodkiewicz, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1973, p. 3371.

Centre National de la Recherche Scientifique
et Institut National
de Recherche Chimique appliquée,
91710 *Vert-le-Petit.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation d'esters β-thiocétoniques cyclaniques.* Note (*) de

MM. **Daniel Paquer**, **Sylvain Smadja** et **Jean Vialle**, présentée par M. Henri Normant.

La sulfuration d'esters β-cétoniques cyclaniques conduit aux esters β-thiocétoniques correspondants dont certains ont été isolés sous plusieurs formes isomères séparables.

La sulfuration des esters β-cétoniques a déjà fait l'objet de plusieurs études ([1]), les composés sulfurés étant intéressants du fait des équilibres thiocétone ⇆ ènethiol auxquels ils peuvent donner lieu [([2]), ([3])]. Afin de pouvoir étudier ultérieurement plusieurs de ces équilibres, nous avons préparé différents esters β-cétoniques que nous avons soumis à la sulfuration .

Les composés oxygénés, à l'exclusion des produits comportant un substituant phényle qui ont été synthétisés selon F. M. Beringer et P. S. Forgione ([4]), ont été préparés selon la séquence générale suivante :

$(CH_2)_n$; Na OH / ICH_3 (5) ; $(CH_2)_n$, me, CO_2Et ; Et ONa (6) ; $(CH_2)_n$, me, CO_2Et ; Na OH / I CH_3 ; $(CH_2)_n$, me, me, CO_2Et ; DMSO-HNa-ICH_3 ; DMSO HNa ICH_3 ; $(CH_2)_n$, me, me, me, CO_2Et

Le mode de préparation utilisé n'est pas forcément identique à celui qui est décrit dans la littérature (références du tableau).

La sulfuration a été effectuée en utilisant une méthode intermédiaire entre celles décrites par D. C. Sen ([7]) et S. K. Mitra ([8]). L'alcool utilisé comme solvant est préalablement saturé de gaz chlorhydrique, puis l'ester est versé dans le solvant et dans l'ensemble nous faisons passer un lent courant de gaz chlorhydrique et d'hydrogène sulfuré durant 6 à 12 h. Ce mode opératoire a donné dans tous les cas de meilleurs rendements que l'une ou l'autre des méthodes précédemment citées. Tous les composés obtenus ont été purifiés par distillation puis par CPV sur une colonne de 6 m garnie de 25 % de silicone SE 30.

Nous avons soumis à la sulfurations trois types de composés cyclaniques (tableau) :

— les composés (I) et (II) qui ne comportent que des hydrogènes en 1 et 3 et qui fournissent un seul ènethiol (type A) accompagné de traces de thiocétone ([1]) (ces deux isomères n'étant pas séparables par CPV) :

3, 2, 1, CO_2Et, O

H, H, H, $(CH_2)_n$, CO_2Et, O ; SH_2 / HCl ; H, H, $(CH_2)_n$, CO_2Et, SH ; + ; H, H, H, $(CH_2)_n$, CO_2Et, S

I et II — type A XII et XIII

TABLEAU

Composés de départ Réf.		n	R_1	R_2	Composés obtenus (*)	Rdt (%)	Pourcentage relatif Ènethiol (type A)	(type B)	Thio-cétone C	RMN (10^{-6}) δ_{SH} (δ_{CH} éthylénique)
(I)	(10)....	1	H	H	(XII)...........	80	>95	–	(**)	6,07
(II)	(10)....	2	H	H	(XIII)...........	80	>95	–	(**)	5,10
(III)	(5).....	1	Me	H	(XIV)...........	70	–	80	20	2,90 (5,86)
(IV)	(11)....	2	Me	H	(XV)...........	70	–	40	60	2,84 (6,02)
(V)	(12)....	1	Me	Me	(XVI)...........	50	–	>95	(**)	2,50
(VI).........		1	C_6H_5	H	(XVII)..........	40	–	70	30	3,05 (6,00)
VII)	(4).....	2	C_6H_5	H	(XVIII).........	80	–	40	60	2,65 (6,12)
(VIII)	(6).....	1	H	Me	(XIX)...........	90	~24	~73	(**)	A 6,22 B 2,64
(IX)	(13)....	2	H	Me	(XX)...........	90	~24	~73	(**)	A 5,95 B 2,52
(X)	(14)....	1	H	CO_2Et	(XXI)...........	80	>95	–	(**)	5,90

(*) Les analyses et les spectres de RMN des composés obtenus correspondent aux structures proposées et nous n'avons porté dans ce tableau que les valeurs les plus caractéristiques. Les pourcentages relatifs indiqués ne correspondent pas à des valeurs à l'équilibre mais aux valeurs constatées par RMN après réaction. Seuls les composés (XII) et (XIII) sont décrits dans la littérature (1).

(**) Dans ce cas le pourcentage de thiocétone est trop faible pour être évaluée par RMN, la présence de la forme thiocétonique n'étant décelable que par la coloration du composé.

— les composés (III) à (VII) qui ne comportent plus d'hydrogène en 1 et qui donnent en dehors de la thiocétone un nouveau type d'ènethiol (type B) (ces deux isomères n'étant pas séparables par CPV) :

$(CH_2)_n$ H R_1 R_2 CO_2Et O $\xrightarrow[HCl]{SH_2}$ $(CH_2)_n$ R_1 R_2 CO_2Et SH + $(CH_2)_n$ H R_1 R_2 CO_2Et S

III à VII — type B — XIV à XVII

— les composés (VIII) et IX) qui possèdent un hydrogène en 1 et un hydrogène en 3 et qui fournissent les deux types d'ènethiol A et B séparables par CPV (dans ce cas le pourcentage de thiocétone est très faible) :

$(CH_2)_n$ H H R_2 CO_2Et O $\xrightarrow[HCl]{SH_2}$ $(CH_2)_n$ H R_2 CO_2Et SH + $(CH_2)_n$ H R_2 CO_2Et SH + $(CH_2)_n$ H H R_2 CO_2Et S

VIII et IX — (A) — (B) — XIX et XX

Cette obtention de deux ènethiols n'a jamais été réalisée à notre connaissance sur des composés cyclaniques. Seules des cétones aliphatiques avaient déjà donné un résultat similaire ([9]) et nous avons pu d'ailleurs appliquer ce qui précède à la cétone cyclanique (XI) disubstituée en α et α' :

XI $\xrightarrow[HCl]{SH_2}$ XXII + XXIII + XXIV

Les ènethiols (XXII) et (XXIII) obtenus sont séparables par CPV.

L'étude du déplacement chimique du proton du groupe SH appelle les remarques suivantes :

– lorsque l'ènethiol est du type A on observe $5 < \delta_{SH} < 6{,}5.10^{-6}$;

– lorsque l'ènethiol est du type B on observe $2{,}5 < \delta_{SH} < 3{,}5.10^{-6}$;

– le déplacement chimique varie en fonction de la dilution dans un solvant inerte (CCl_4).

Une augmentation de la dilution entraîne, pour les ènethiols du type A un déplacement vers les champs faibles et pour les ènethiols du type B un déplacement vers les champs forts.

(*) Séance du 24 juin 1974.

([1]) *Voir* entre autres F. Duus et S. O. Lawesson, *Arkiv Kemi*, 29, 1968, p. 127; F. Duus, P. Jakobsen et S. O. Lawesson, *Tetrahedron*, 24, 1968, p. 5323.

([2]) Z. Reyes et R. Silverstein, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 6367.

([3]) M. Dagonneau, D. Paquer et J. Vialle, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 77.

([4]) F. M. Beringer et P. S. Forgione, *J. Org. Chem.*, 28, 1963, p. 714.

([5]) G. Vavon et A. Moreau, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1934, p. 1703.

([6]) K. Sisido, K. Utimoto et T. Isido, *J. Org. Chem.*, 29, 1964, p. 2781.

([7]) D. C. Sen, *J. Indian Chem. Soc.*, 12, 1935, p. 647; 13, 1936, p. 268. et 14, 1937, p. 214.

([8]) S. K. Mitra, *J. Indian Chem. Soc.*, 10, 1933, p. 71.

([9]) D. Paquer et J. Vialle, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 3887.

([10]) Composé commercial.

([11]) L. F. Fieser, M. T. Leffler et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 3206.

([12]) E. Bacciolini, H. P. Hamlow et K. Schaffner, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 1970, p. 4906.

([13]) R. Cornubert, P. Anziani, R. André, M. de Demo, R. Joly et P. Robinet, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1945, p. 367.

([14]) R. W. Kierstead, R. P. Linstead et B. C. L. Weedon, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 3616.

Laboratoire des composés thioorganiques,
E. R. A. 391,
Université de Caen,
14032 *Caen-Cedex.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Radicaux libres mésomorphogènes*. Note (*) de

M[lle] **Maya Dvolaitzky**, MM. **Jean Billard** et **Franzi Poldy**, présentée par M. Jean Laval.

Des radicaux libres mésomorphogènes sont décrits : divers *p*, *p'*-dialkoxy-azo- ou azoxybenzènes dans lesquels l'une des chaînes alkoxy est substituée en différentes positions par un groupe oxazolidinyl-2-N-oxy. Leurs mésophases sont smectiques de type C. Elles ont donné lieu à des observations préliminaires par RPE.

L'étude par résonance paramagnétique électronique (RPE) des mésophases du 4,4'-di-*n*-octadécyloxyazoxybenzène ([1]) **1** a été rendue possible grâce à des sondes paramagnétiques de structure moléculaire proche de celle du mésomorphogène. Les « marqueurs de spin » utilisés sont des azobenzènes de type **2** possédant en 4 une chaîne *n*-octadécyloxy et en 4' une chaîne (généralement *n*-hexadécyloxy) substituée spécifiquement en $(n+1)$ par un groupe paramagnétique oxazolidinyl-2-N-oxy.

$C_{18}H_{37}O-C_6H_4-N=N(\rightarrow O)-C_6H_4-OC_{18}H_{37}$ **1**

$C_{18}H_{37}O-C_6H_4-X-C_6H_4-O(CH_2)_n-C(oxazolidinyl\ N-O^\bullet)-(CH_2)_m-CH_3$, $n+m=14$ (ou 16)

2 : $X = N=N$

3 : $X = N(\rightarrow O)=N$

Les radicaux libres de type **2** ont été préparés par alcoylation du 4-*n*-octadécyloxy, 4'-hydroxyazobenzène **4** au moyen du tosylate **5** de l'alcool « marqué » **6** racémique, lui-même obtenu par réduction à l'hydrure de lithium et aluminium de l'ester correspondant **7**; celui-ci dérive du céto-ester **8**, par action du méthyl-2 amino-2 propanol, suivie de l'oxydation par l'acide m-chloroperbenzoïque, selon Keana ([2]). Dans cette réaction, le céto-ester de *t*-butyle donne de bons rendements.

2 $\xleftarrow{5}$ $C_{18}H_{37}O-C_6H_4-N=N-C_6H_4-OH$ (**4**) $\xrightarrow{1)\ H_2O_2;\ 2)\ 5}$ **3**

$CH_3-(CH_2)_m-CO-(CH_2)_{n-1}-CO_2t\text{-}Bu$ (**8**) $\rightarrow$ $CH_3-(CH_2)_m-C(oxazolidinyl\ N-O^\bullet)-(CH_2)_{n-1}-CO_2t\text{-}Bu$ (**7**)

$\xrightarrow{AlLiH_4}$ $CH_3-(CH_2)_m-C(oxazolidinyl\ N-O^\bullet)-(CH_2)_nOH$ (**6**) $\xrightarrow{TsCl}$ $CH_3-(CH_2)_m-C(oxazolidinyl\ N-O^\bullet)-(CH_2)_n-OTs$ (**5**)

Il était évidemment tentant d'essayer d'obtenir des radicaux libres eux-mêmes mésomorphogènes. Dans ce but ont été préparés des azoxybenzènes de type **3**. Ces dérivés sont obtenus en oxydant **4** par l'eau oxygénée, préalablement à l'alcoylation.

TABLEAU

Plages des températures de transitions de 3

		Transitions		
n	*m*	Cristal-mésomorphe	Mésomorphe-liquide	Cristal-liquide
4........	10	Isomère le plus fusible ~45	~52	–
		Isomère le moins fusible	–	54
5........	9	–	–	64–70
6........	8	55–59	60–63	–
7........	7	59	66–69	–

Les mélanges d'isomères sont examinés entre lame et lamelle de verre au microscope polarisant ([3]) équipé d'une platine chauffante ([4]). Dans trois cas, les très fins cristaux fondent pour donner une phase biréfringente très visqueuse. A une température plus élevée, celle-ci se transforme en un liquide visqueux. Si la préparation est assez mince, la phase mésomorphe présente une texture à extinction roulante nette. Les plages de température de transition sont indiquées dans le tableau. Des valeurs différentes pour chacun des isomères sont indiquées dans le cas où un début de séparation s'est effectué par écoulement dans la préparation.

L'identification des mésophases est effectuée par la recherche d'isomorphie ([5]), avec des corps à mésophases connues. Les allures des diagrammes d'équilibre isobares des mélanges sont déterminées par la méthode de contact ([6]). Les mésophases des mélanges d'isomères sont totalement miscibles aux phases smectiques C du 4,4'-di-octyloxyazoxybenzène [([7]), ([8])] et de l'azoxybenzène-4,4'-di-α-méthylcinnamate de *n*-undécyle ([9]). La mésophase du mélange d'isomères $n = m = 7$ (tableau) est de plus, totalement miscible à la phase smectique C de **1** ([10]).

Les corps comparables possédant un pont diazo (type **2**) au lieu d'azoxy ne présentent pas de mésophase.

Les 4,4'-di-*n*-alcoxyazoxybenzènes ne possèdent qu'une phase nématique stable si leurs chaînes comportent de un à six atomes de carbone. Si leurs chaînes comportent de sept à dix atomes de carbone, ils possèdent une phase smectique C et une phase nématique. Ils ne possèdent qu'une phase smectique C si leurs chaînes comportent 11 ou 12 atomes de carbone ([7]). L'octadécyloxyazoxybenzène **1** présente une phases mectique B de 94 à 99°C et une phase smectique C de cette dernière température jusqu'à 115°C ([10]). L'adjonction sur la chaîne du groupe oxazolidinyl-N-oxy abaisse donc les températures des transitions et favorise l'apparition de la phase smectique C moins ordonnée que la mésophase S_B.

Seuls quelques mélanges d'isomères ont été actuellement préparés; il n'est donc pas encore possible de discuter l'influence de la position du groupement oxazolidinyl – N-oxy sur la chaîne.

Des mesures préliminaires de RPE sur des échantillons orientés de ces mésophases montrent que, comme dans les monocristaux de nitroxydes purs ([11]), les interactions d'échange sont fortes; cependant les anisotropies du facteur gyromagnérique et de l'interaction hyperfine sont décelables.

A notre connaissance, c'est la première fois que sont observées des mésophases stables de radicaux libres. L'étude directe de telles mésophases par RPE devrait fournir des informations structurales et dynamiques en évitant les difficultés dues à l'addition de sonde.

(*) Séance du 8 juillet 1974.

([1]) M. Dvolaitzky, F. Poldy et C. Taupin, *Physics Letters*, 45 A, 1973, p. 454-456.
([2]) J. W. Keana, S. B. Keana et D. Beetham, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 3055.
([3]) Panphot Leitz.
([4]) FP 52 Mettler.
([5]) J. Billard, *Bull. Soc. Fr. Minér.*, 95, 1972, p. 206-214.
([6]) L. Kofler et A. Kofler, *Thermomikromethoden*, Verlag Chemie, Weinheim, 1954.
([7]) H. Arnold et H. Sackmann, *Z. Phys, Chem.*, 213, 1960, p. 145-157.
([8]) Échantillon préparé par MM. L. Liebert et L. Strzelecki, Laboratoire associé au C. N. R. S. de Physique du Solide, Université de Paris-Sud.
([9]) H. D. Dorfler, W. Kerscher et H. Sackmann, *Z. Phys. Chem.*, 251, 1972, p. 314-320.
([10]) D. Demus, H. Konig, D. Marzotko et R. Rurainski, *Molec. Cryst.* 23, 1973, p. 215-231.
([11]) A. Capiomont, B. Chion, J. Lajzerowicz-Bonneteau et H. Lemaire, *J. Chem. Phys.*, 60, 1974, p. 2530.

Laboratoires de Chimie organique des Hormones
et de Physique de la Matière condensée,
Collège de France,
11, *place Marcelin-Berthelot,*
75231 *Paris-Cedex* 05.

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Étude par spectroscopie d'absorption des profils de concentration du radical* OH *dans les flammes propane-oxygène sous pression réduite.* Note (*) de MM. **Daniel Puechberty** et **Marie-Joseph Cottereau**, présentée par M. Edmond A. Brun.

Nous avons étudié les variations des profils de température et de concentration de OH dans un front de flamme pour différentes compositions. De ces résultats nous avons pu déduire les variations de la vitesse moyenne de création de OH en fonction de la température et de la richesse.

DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL. — *Brûleur.* — Il s'agit d'un brûleur à flamme plate, composé par un disque poreux en fritté (φ = 7 cm), refroidi dans la masse par une circulation d'eau.

Il débouche par un passage étanche dans une chambre cylindrique (φ = 35 cm) dans laquelle on maintient une pression de 1/30 atm, quel que soit le débit, à l'aide d'une fuite réglable située en aval du brûleur.

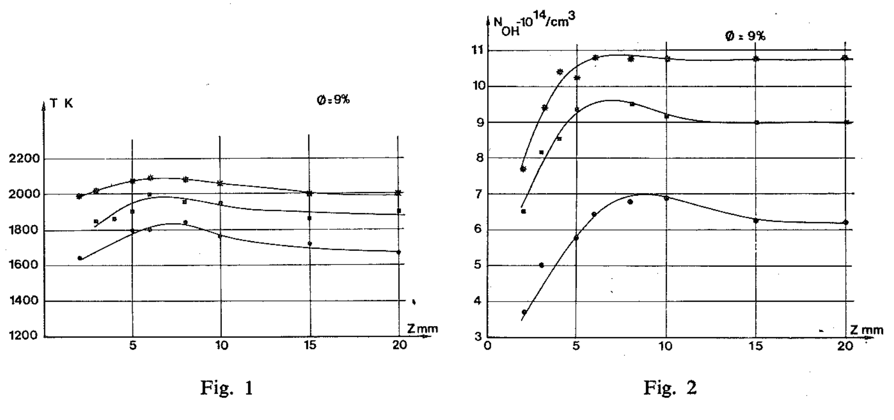


Fig. 1

Fig. 2

Fig. 1. — Courbe T = f(Z).

Fig. 2. — Courbe $N_{OH} = f(Z)$.

Dispositif de mesure. — La mesure s'effectue par spectroscopie d'absorption. La source est un arc au xénon (XBo-75 W).

Le dispositif d'analyse est constitué de deux systèmes dispersifs à réseau se succédant afin de réduire au maximum la lumière parasite. Le premier sert de filtre passe-bande (étroite), le second est un monochromateur de type Ebert f = 1 500 mm fonctionnant en spectrophotomètre; le récepteur est un photomultiplicateur (EMI) sélectionné pour son faible bruit de fond. Par le dispositif classique de modulation et amplification sélective, nous élimons l'émission de la flamme et réduisons l'importance du bruit dans la mesure. La résolution spatiale est de 0,3 mm.

PRINCIPE. — Nous avons mesuré la population de OH sur le niveau fondamental électronique (bande 0,0 à 306,4 nm). Les calculs montrent que le profil d'élargissement de k_ν est de type Doppler, c'est-à-dire que

$$k_\nu = k_0 \exp - \left[\frac{2(\nu-\nu_0)}{\Delta\nu_D} \sqrt{\mathrm{Log}^2} \right]^2,$$

avec

$$k_0 = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{2}{\Delta\nu_D} \left(\frac{\mathrm{Log}^2}{\pi} \right)^{1/2} \frac{\pi e^2 \mathrm{N_K}}{mc} f$$

f est la force d'oscillateur prise égale à $3{,}07.10^{-4}$ $\mathrm{A_K}/(2\,\mathrm{J}+1)$ d'après Oldenberg et Rieke [1], $\mathrm{N_K}$ est la population de OH sur le niveau de rotation, de nombre quantique K.

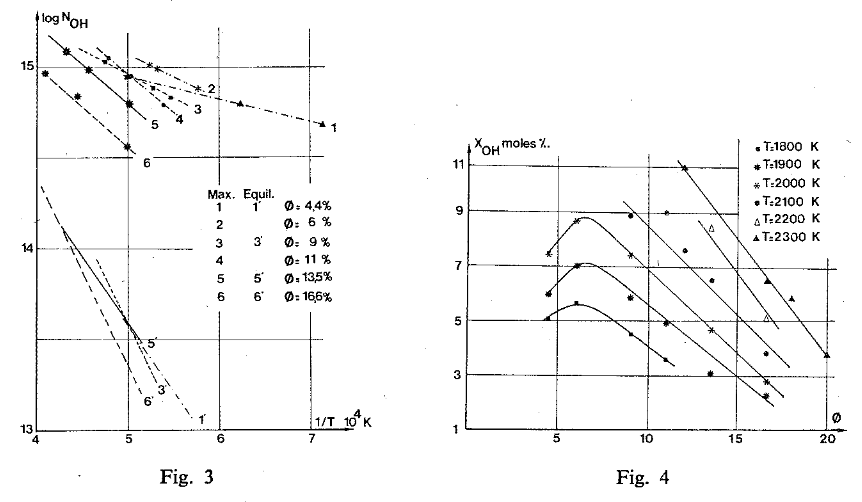


Fig. 3 Fig. 4

Fig. 3. — Évolution de $\log(\mathrm{N_{OH}}) = f(1/\mathrm{T})$ pour Φ variable.

Fig. 4. — Variation de $\mathrm{X_{OH}} = f(\varphi)$ pour Φ variable.

Nous déterminons la valeur de k_0 au centre par la méthode d'absorption totale décrite par Mitchell et Zemansky [2]. Elle consiste à déduire, de l'aire A de la raie d'absorption

$$\mathrm{A} = \int_{\mathrm{raie}} (1 - e^{-k_\nu x})\, d\nu,$$

la valeur de $k_0\, l$ en se reportant à la courbe tracée par Van der Held pour un profil Doppler :

$$\frac{\mathrm{A}}{\Delta\nu_D} \sqrt{\mathrm{Log}\,2} = \log(10{,}6\, k_0\, l).$$

Pour cette détermination, nous choisissons d'abord approximativement $\Delta\nu_D$. Lorsqu'on utilise les raies correspondant à la partie linéaire de la courbe de Van der Held, ce choix approximatif n'entraîne pas d'erreur sur la pente de la droite de Boltzmann, donnée par

$$\mathrm{Log}\, k_0 - \mathrm{Log}\, \mathrm{A_K} = \mathrm{Cte} - \frac{\mathrm{E_K}}{k\,\mathrm{T_R}},$$

donc sur la température de rotation $\mathrm{T_R}$ mesurée.

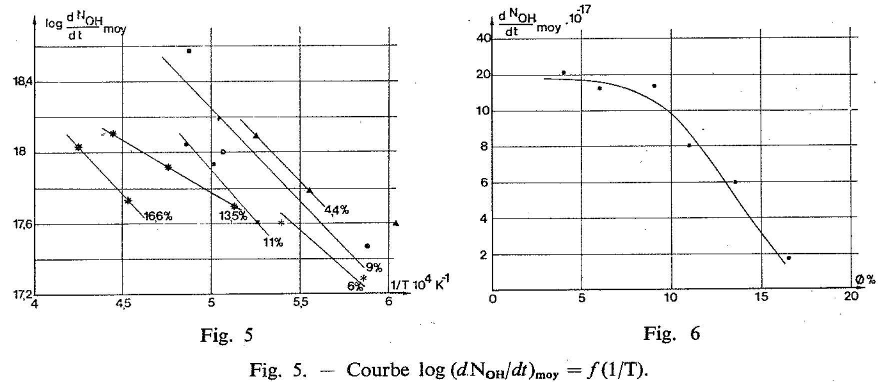


Fig. 5 Fig. 6

Fig. 5. — Courbe $\log (dN_{OH}/dt)_{moy} = f(1/T)$.

Fig. 6. — $(dN_{OH}/dt)_{moy} = f(\Phi)$ pour T = 2 000 K.

Nous supposons alors pour le calcul de la vraie valeur de $\Delta\nu_d$, l'équilibre $T_{Trans} = T_{Rot}$.

Pour les températures les plus basses (T < 1800 K), nous avons pu vérifier cette hypothèse à l'aide d'un thermocouple platine-platine rhodié à 10 %, très fin ($\varphi = 5.10^{-2}$ mm), recouvert d'une couche de silice, la correction de rayonnement ayant été faite. Aux températures plus élevées, la destruction du film de silice et la catalyse faussent les mesures.

Les diagrammes de Boltzmann nous ont montré que l'équilibre de rotation était réalisé. On a alors :

$$N_K = \frac{N_0 (2J+1)}{Q_{r,v}} \exp - \frac{E_K}{k T_R}$$

et l'on peut calculer la densité de population totale de OH, N_0, sur le niveau électronique fondamental. $Q_{r,v}$ est la fonction de partition rotation-vibration

$$Q_{r,v} = \frac{kT}{hcB} \sum_v \exp - \frac{E_v}{kT},$$

où B est la constante de rotation égale à 18,51 cm^{-1} [3].

Résultats expérimentaux. — Nous présentons, sur la figure 1, un exemple de profils de température en fonction de la distance Z au brûleur. Les variations de la température finale sont obtenues en changeant le débit total, à composition du mélange initial donnée.

Sur la figure 2, nous avons représenté les variations de N_{OH}, dans des conditions correspondantes.

Ces mesures répétées pour différentes richesses initiales et deux ou trois températures pour chaque richesse nous ont permis de découpler l'influence des trois paramètres-distance au front de flamme, température, composition. Les résultats sont regroupés sur les figures 3 et 4. X_{OH} représente la fraction molaire de OH dans le mélange, Φ la fraction molaire en propane.

Des profils de concentration, nous avons déduit une vitesse de formation de OH; cette vitesse est donnée, à chaque instant, par :

$$\frac{dN_{OH}}{dt} = \frac{\partial}{\partial z}(u\, N_{OH}) - \frac{\partial}{\partial z}\left(D \frac{\partial N_{OH}}{\partial z}\right).$$

Nous avons admis, pour valeur du coefficient de diffusion de OH dans le mélange, celle de H_2O dans l'oxygène et une loi de variation en $T^{7/4}$ et P^{-1}. En remplaçant u et D par des valeurs moyennes, il est possible d'intégrer cette expression entre 0 et z_m (z_m abscisse du maximum de N_{OH}) et d'obtenir ainsi la valeur moyenne

$$\left(\frac{dN_{OH}}{dt}\right)_{moy} = \frac{1}{z_m}\left[\bar{u}\, N_{OH\,max} - \bar{D}\frac{dN_{OH}}{dz}_{Max}\right].$$

La figure 5 représente les variations de log $(d\,N_{OH}/dt)_{moy}$ en fonction de 1/T. De ces courbes, on peut déduire une énergie d'activitation globale comprise entre 45 kcal/mole et 55 kcal/mole.

La figure 6 montre les variations de la vitesse de création de OH en fonction de la fraction molaire en propane.

(*) Séance du 8 juillet 1974.

(1) O. Oldenberg et F. F. Rieke, *J. Chem. Phys.*, 6, 1938, p. 439.

(2) A. C. G. Mitchell et M. W. Zemansky, *Resonance radiation and excited atoms*, Cambridge at the University Press, 1961.

(3) G. H. Dieke et H. M. Crosswhite, *The ultraviolet bands of* OH, Blumblebee series report n° 87, 1948.

Laboratoire de Thermodynamique,
E. R. A.,
C. N. R. S. n° 254,
Faculté des Sciences
et des Techniques de Rouen,
Institut Scientifique de Haute-Normandie,
76130 *Mont-Saint-Aignan.*

ÉLECTROCHIMIE. — *Technique de mesure relative de l'intensité lumineuse dans des méthodes optiques d'étude des électrodes.* Note (*) de M. **Max Costa** et Mme **Félisa Chao**, présentée par M. Georges Champetier.

On utilise une double détection synchrone et un ratiomètre, pour éliminer les effets des fluctuations de l'intensité lumineuse de la source dans des mesures dynamiques de photométrie en électrochimie.

L'analyse de la lumière réfléchie par la surface d'une électrode métallique au cours de traitements électrochimiques, est un moyen d'étude des propriétés électroniques du métal ainsi que des films adsorbés.

Si des fluctuations de quelques pour-cent de l'intensité de la source lumineuse n'ont pas une grande importance dans les méthodes stationnaires fondées sur la recherche

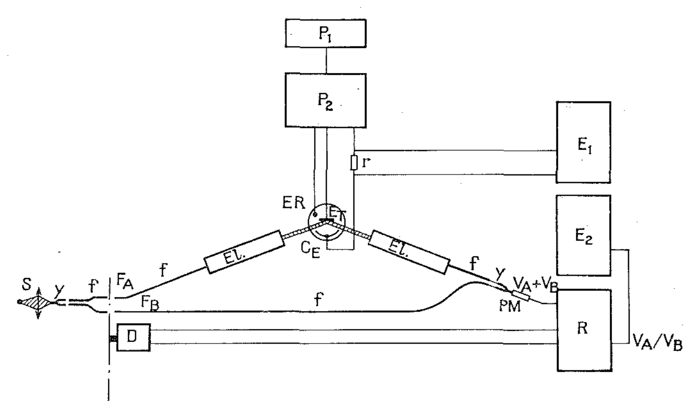


Fig. 1. — Schéma du montage.

P_1, pilote; P_2, potentiostat; *r*, résistance de lecture; ET, électrode de travail; ER, électrode de référence; CE, contre électrode; E_1, E_2, enregistreurs; R, ratiomètre; El, ellipsométre; D, découpeur optique; *f*, fibres optiques; *y*, diviseurs de lumière; S, source lumineuse.

de l'extinction de la lumière réfléchie, il n'en est pas de même dans les méthodes dynamiques fondées sur la mesure de l'évolution de l'intensité de cette lumière. Ce deuxième type de méthodes exige une stabilité de l'intensité incidente supérieure à 1 %. Par exemple dans certaines expériences d'ellipsométrie [(1), (2)], on peut déterminer les variations du déphasage Δ en fonction du potentiel, au cours de la formation d'un film superficiel, en enregistrant les variations de l'intensité lumineuse réfléchie au voisinage de l'extinction.

On peut citer également, l'étude de l'évolution des propriétés optiques d'une électrode, en fonction du nombre d'oxydations et réductions électrochimiques successives qu'elle a subies [(3), (4)]. Cette évolution peut durer plusieurs heures et met en jeu des variations faibles de l'intensité réfléchie par l'électrode. Toute fluctuation de l'intensité de la source rend donc difficile l'exploitation de l'information.

Nous avons dans nos expériences, utilisé trois types de sources lumineuses placées dans une enceinte thermostatée à 1 degré près : une lampe à vapeur de mercure, un laser

He-Ne et une lampe au xénon. Dans le cas de la lampe à vapeur de mercure alimentée en courant alternatif stabilisé ($\lambda = 546$ nm) nous avons enregistré des fluctuations de l'intensité de 4 à 5 %, et une dérive de l'ensemble du signal pouvant atteindre 8 % en 1 h.

Pour le laser He-Ne ($\lambda = 631$ nm) la dérive de l'ensemble du signal est assez faible, mais on observe des fluctuations pseudo-périodiques, de 2 à 3 mn de période et dont l'amplitude représente 7 % du signal.

Avec la lampe au xénon, alimentée en courant continu ($\lambda = 546$ nm) les fluctuations observées représentent 3 % du signal et la dérive est d'environ 4 % par heure.

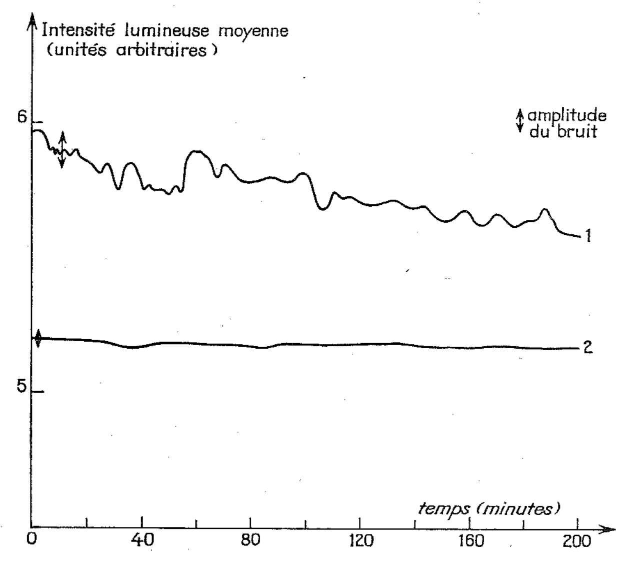


Fig. 2. — Variation en fonction du temps de l'intensité lumineuse réfléchie par l'électrode : (1) Mesure directe; (2) Mesure effectuée avec le ratiomètre.

Ce problème nous a conduits à modifier notre montage d'ellipsométrie classique, de façon à atténuer considérablement l'effet des fluctuations d'intensité de la source lumineuse. Le principe consiste à remplacer la mesure de l'intensité de la lumière à analyser I_A par celle du rapport I_A/I_B de cette intensité et de celle émise directement par la source (*fig.* 1). Un diviseur de faisceau permet d'obtenir à partir d'une source de lumière, deux faisceaux F_A et F_B. Les deux faisceaux sont hachés à deux fréquences différentes N_a et N_B à l'aide d'un disque comportant deux séries de fenêtres. Le faisceau F_A traverse le système de mesure, alors que le faisceau F_B rejoint F_A au niveau du détecteur unique, qui dans notre montage est un photomultiplicateur. La tension fournie par le P. M. est donc l'addition de deux tensions V_A et V_B de fréquences N_A et N_B.

Une double détection synchrone permet de restituer les deux tensions V_A et V_B qui sont introduites dans un ratiomètre délivrant sous forme de tension analogique le rapport V_A/V_B.

Nous avons utilisé, pour conduire les faisceaux lumineux des fibres optiques conductrices de lumière, après avoir vérifié que celles-ci n'introduisaient pas de polarisation de la lumière. Le diviseur de faisceau et l'élément qui permet de mélanger les faisceaux F_A et F_B à l'entreé du P. M., sont des Y en fibres optiques de même nature que les précédentes.

Les détections synchrones et le ratiomètre constituent l'ensemble 353 R ITHACO.

Le découpeur optique (ITHACO modèle 382-19-20) permet de faire varier la fréquence de découpage de 0 à 950 Hz pour l'une des voies et de 0 à 1 000 Hz pour l'autre.

Cette méthode, permet donc d'éliminer les fluctuations d'intensité de la source, puisqu'elles affectent I_A et I_B dans le même rapport. Mais elle présente en outre l'avantage, grâce à la détection synchrone des deux signaux, d'éliminer la plus grande partie du bruit d'origine optique ou électrique. La figure 2, illustre l'amélioration apportée à nos mesures par cette méthode : nous avons enregistré pendant le même temps (3 h) le signal optique I_A qui traverse le système de mesure sans détection synchrone ni ratiomètre et le rapport I_A/I_B.

Nous voyons que, dans le premier cas, le signal a évolué d'environ 7 % de sa valeur avec de grandes fluctuations, alors que dans le second cas, l'évolution est inférieure à 1 %.

(*) Séance du 8 juillet 1974.

(1) J. O'M. Bockris, M. A. V. Devanathan et A. K. N. Reddy, *J. Electroanal. Chem.*, 6, 1963, p. 61.
(2) M. A. Barret et R. Parsons, *Symposium of the Far. Soc.*, n° 4, 1970.
(3) F. Chao, M. Costa et A. Tadjeddine, *Bull. Soc, chim. Fr.*, 1971, p. 2468.
(4) F. Chao, M. Costa et A. Tadjeddine (à paraître : *Surface Science*).

Laboratoire d'Électrolyse du C. N. R. S.,
1, *place Aristide-Briand,*
92190 *Bellevue.*

ÉLECTROCHIMIE. — *Comportement électrochimique du platine dans le fluorure d'hydrogène liquide en milieu basique.* Note (*) de MM. **André Thiébault** et **Michel Herlem,** présentée par M. Gaston Charlot.

L'étude de la barrière anodique observée sur Pt poli dans le fluorure d'hydrogène liquide a été effectuée à 0°C en milieu basique. Dans ces conditions le platine est oxydé, avant les ions F^-, en platine (+IV).

D'après Hackerman (1) le platine est un métal particulièrement intéressant pour l'élaboration d'électrodes utilisables dans le fluorure d'hydrogène liquide. En effet, la corrosion anodique de ce matériau est relativement faible, dans ce milieu, et intervient à potentiel élevé, en même temps que le fluor est libéré [(1), (2)]. Ainsi dans le fluorure d'hydrogène liquide et sur platine poli on dispose d'un domaine d'électroactivité important, plus de 3 V en milieu basique [(3), (4), (5)].

Récemment, nous avons constaté que des électrolyses destinées à éliminer l'eau résiduelle [$E_{1/2} = +1{,}40$ V v.s CuF_2 (*s*)/Cu (*s*)] par oxydation électrochimique sur anode de platine, engendraient, lorsque l'anode était portée à un potentiel de +2,5 v.s. CuF_2 (*s*)/Cu (*s*) une espèce réductible sur platine poli, différente de l'oxygène provenant de l'oxydation de l'eau. Ce composé que nous avons identifié comme étant un fluorure du platine +IV est légèrement soluble (3.10^{-3} M environ) et forme sur l'anode un dépôt brun, adhérent lorsque la solution est saturée. Il nous a donc paru important d'examiner le comportement électrochimique du platine dans le fluorure d'hydrogène liquide pour préciser les conditions dans lesquelles une anode de ce métal pouvait être considérée comme inattaquable.

Cette étude a été effectuée en milieu basique (NaF 0,1 M) à 0°C au moyen d'un montage à trois électrodes [les potentiels sont mesurés par rapport au couple CuF_2 (*s*)/Cu (*s*)] selon deux techniques.

La première utilise la voltammétrie cyclique avec préanodisation. L'électrode à disque de platine poli (∅ = 1,2 mm) est maintenue immobile et portée à un potentiel constant E_i pendant trois minutes. Le domaine d'électroactivité est ensuite décrit à partir de E_i en effectuant un balayage aller (vers les potentiels négatifs) et retour (vers les potentiels positifs) à la vitesse de 100 mV/s. Les résultats obtenus sont résumés sur la figure 1. Tant que E_i reste inférieur à +2,4 V (courbe 1) les voltammogrammes ne présentent pas de pic. Lorsque E_i est compris entre +2,4 et +3 V (courbes 2, 3, 4) il apparaît deux pics : A, dans la partie cathodique à +0,2 V et B dans la partie anodique à −0,2 V.

Le pic A correspond à la réduction en platine (0) d'un fluorure de platine +IV formé par oxydation du métal en présence d'ions F^- :

$$\mathrm{Pt}(+\mathrm{IV}) + 4e \rightarrow \mathrm{Pt}(0), \quad \text{pic A,}$$

à ce stade, il y a platinage de l'électrode. La réduction du solvant qui suit a donc lieu sur platine platiné et l'hydrogène libéré, en présence d'ions F^-, peut être oxydé au cours du balayage retour :

$$H_2 - 2e + 2F^- \rightarrow 2\,HF, \quad \text{pic B.}$$

Enfin, lorsque E_i devient supérieur à +3 V, il apparaît, en plus des pics A et B, un second pic cathodique C à +2,55 V (courbes 5 et 6). Selon toute vraisemblance, C correspond à la réduction du fluor libéré par l'oxydation des ions F^- ; en effet, cet élément a été préparé par Moissan (2) pour la première fois en électrolysant le fluorure d'hydrogène en présence de fluorure de potassium sur des électrodes de platine.

Remarque. — En présence d'eau, il convient de signaler la présence d'un autre pic cathodique apparaissant entre +0,5 et +0,4 V dès que E_i devient supérieur à +1,3 V. Ce pic correspond à la réduction de l'oxygène provenant de l'oxydation de l'eau.

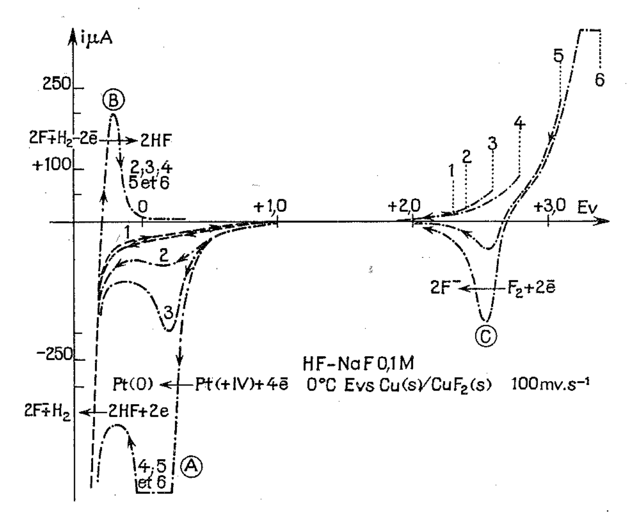


Fig. 1. — Voltamogrammes cycliques après préanodisation de l'électrode de platine poli. E_i = + 2,3 V (1); 2,4 V (3); 2,6 V (2); 2,8 V (4); 3,1 V (5) et +3,4 V (6).

La seconde technique a permis de préciser le degré d'oxydation du platine dans le fluorure formé. Une anode de platine poli est oxydée à potentiel contrôlé. Q la quantité d'électricité échangée au cours de l'électrolyse étant connue, Δm la perte de poids de l'anode étant déterminée par pesée de l'anode avant et après électrolyse, un calcul simple donne n le nombre d'électrons échangés au cours de la réaction électrochimique; n entier et constant correspond au degré d'oxydation du platine oxydé. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau suivant.

L'examen des valeurs de Δm et n confirme les résultats obtenus par voltammétrie cyclique. Tant que l'anode est maintenue à un potentiel inférieur à +2,4 V le platine ne se dissout pas de façon appréciable : Q représente la quantité d'électricité nécessaire à l'oxydation de l'eau résiduelle dont la concentration moyenne est de 3 à 5.10^{-3} M/l. L'intensité du courant d'électrolyse s'annule lorsque cette espèce disparaît du milieu. A partir de +2,4 V le platine est oxydé en platine +IV qui est soluble à l'état d'ion PtF_6^{2-} et apparaît sur l'électrode sous la forme PtF_6Na_2 lorsque la solution est saturée : en milieu basique, il semble que l'on puisse exclure la formation de PtF_4; des essais sont en cours pour vérifier cette hypothèse. A+3 V et au-dessus la dissolution anodique se poursuit mais il apparaît un autre composé (n supérieur à 4) qui, d'après Moissan (2) et les données thermodynamiques, correspond au fluor. Pour expliquer la libération de cet élément

TABLEAU

$E_{V\,v.s.\,CuF_2(s)/Cu(s)}$	Δm (mg)	Q (en coulombs)	n	Réaction électrochimique mise en jeu
+2 V	0	20	–	Oxydation de l'eau résiduelle
+2,3 V	0,1			
+2,4 V	10,2	20,0	3,98	Oxydation du platine en platine +IV PtF_6Na_2 ?
	15,1	30,0	4,02	
+2,6 V	17,3	34,0	3,98	
	21,0	42,0	4,04	
+2,8 V	9,3	19,0	4,02	
	20,0	40,0	4,04	
+3 V	22,1	50,0	4,55	Oxydation du platine en platine + IV et oxydation des ions F^-
+3,44 V	22,1	69,0	4,55	

Pletcher et coll. ([6]) ont invoqué récemment la formation de PtF_5 et de PtF_6; nous n'avons pas mis en évidence de tels composés et nos résultats ne permettent pas de confirmer ou d'infirmer de telles hypothèses.

De l'examen de nos résultats il ressort que la limitation anodique observée à une électrode de platine poli en milieu basique, limite que nous avions précédemment attribuée à l'oxydation des ions F^- ([3]), est un phénomène complexe qui fait intervenir en premier lieu l'oxydation du métal puis celle des ions F^-.

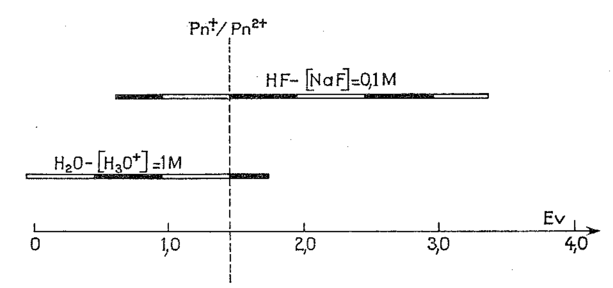


Fig. 2. — Position respective des domaines d'électroactivité sur platine poli dans les milieux eau et fluorure d'hydrogène liquide.

Plus de 2 V séparent l'oxydation du platine de la réduction de l'ion PtF_6^{2-}. Le système $PtF_6^{2-}/Pt_{(0)}$ est un système électrochimique qui est lent à 0°C dans le fluorure d'hydrogène liquide. De ce fait, il n'est pas surprenant que la position de la barrière anodique soit tributaire de la température à laquelle est effectuée la mesure ([3]).

Dans ces conditions, une électrode de platine ne peut être considérée comme une électrode inattaquable dans HF liquide, tout au moins en milieu basique; l'emploi de ce métal est limité vers +2,3 V v.s. CuF_2 (*s*)/Cu (*s*).

La figure 2 donne les positions respectives des domaines d'électroactivité sur Pt poli dans l'eau à pH = 0 et dans HF en milieu basique (NaF 0,1 M). Le système Pn^+/Pn^{2+} a été choisi comme référence commune aux deux solvants.

(*) Séance du 8 juillet 1974.

(1) N. Hackerman, E. S. Snavely Jr. et L. D. Fiel, *Corr. Sci.*, 7, 1967, p. 39 à 50.
(2) H. Moissan, *Comptes rendus*, 102, 1886, p. 1543; 103, 1886, p. 202 et 256.
(3) A. Thiébault et M. Herlem, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 443.
(4) J. P. Masson et J. Devynck, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1508.
(5) D. Martin et J. Clément, *Rev. Chim. min.*, 10, 1973, p. 621.
(6) A. G. Doughty, M. Fleischmann et D. Pletcher, *J. Electroanal. Chem. and Interf. Electrochem.*, 51, 1974, p. 329-339.

Laboratoire de Chimie analytique générale
associé au C. N. R. S.,
E. S. P. C. I.,
10, *rue Vauquelin,*
75231 *Paris-Cedex* 05.

RADIOCHIMIE. — *Radiolyse γ de la thymidine-5′ monophosphate en solution aqueuse aérée. Identification du* N (*phospho-5-désoxy-2-β-D-érythro-pentofurannosyl*) *formamide.*

Note (*) de M. **Jean Cadet**, Mlle **Reine Ducolomb** et M. **Robert Téoule**, transmise par M. Louis Néel.

La thymidine-5′ monophosphate irradiée en solution aqueuse aérée conduit à la formation d'acide phosphorique, de γ-désoxyribonolactone phosphate et de N (phospho-5 désoxy-2-β-D-*érythro*-pentofurannosyl) formamide (G = 1, 2). La rupture de la liaison N-glycosidique provoque la libération de thymine et de ses principaux dérivés de radiolyse (20 % du total).

Les mononucléotides ont servi de modèle pour l'étude des ruptures radio-induites de liaisons phosphodiesters des chaînes d'ADN [(1)-(6)]. En solution aqueuse aérée, plus de 80 % des radicaux OH réagissent avec le noyau thyminyle et engendrent, par l'intermédiaire d'hydroxyhydroperoxydes labiles (7), des produits plus stables.

L'étude de la radiolyse γ de l'acide thymidylique que nous présentons dans cette Note, a trait à l'isolement et à la caractérisation de ces composés. Les esters phosphoriques ont été identifiés au N (phospho-5 désoxy-2-β-D-*érythro*-pentofurannosyl) formamide et à la γ-désoxy-2 ribonolactone-5 phosphate (8).

Partie expérimentale. — La thymidine-5′ monophosphate ^{14}C (U) ou ^{32}P a été irradiée en solution aqueuse aérée (10^{-3} et 10^{-4} M, 5 200 rd/mn). Les nucléotides sont séparés sur couche mince de cellulose MN 300 (« Macherey-Nagel ») avec les solvants A : propanol-eau (10 : 3) et B : propanol-2-solution aqueuse saturée en sulfate d'ammonium-K_2HPO_4 1 M (3 : 77 : 20). Les bases pyrimidiques modifiées sont isolées par chromatographie sur couche mince de silice MN-S-HR/UV 254 (« Macherey-Nagel ») avec les solvants C : $CHCl_3-CH_3OH-H_2O$ (4 : 2 : 1) phase inférieure additionnée de 5 % de CH_3OH et D : acétate d'éthyle-propanol-2-eau (75 : 16 : 9) (9). Les séparations électrophorétiques sont effectuées sur couche mince de silice « Supelcosil » 12 B avec le tampon formiate de sodium 0,05 M (pH 3,4).

Résultats. — 1. *Produits possédant un groupement phosphate.* — L'irradiation d'une solution aqueuse d'acide thymidylique ^{32}P engendre la formation de trois substances qui se déplacent électrophorétiquement vers l'anode et donnent avec le réactif au molybdate, une coloration bleue caractéristique de la présence d'un groupement phosphate.

a. Acide orthophosphorique **2** (R_{TMP} = 2,15) a déjà été identifié par colorimétrie [(5), (6)].

b. N (*phospho-5 désoxy-2-β-D-érythro-pentofurannosyl*) *formamide* **3** (R_{TMP} = 1,31 ; G ≃ 1-1,2). — La présence du fragment 2-désoxy-pentosyl peut être reliée à la réaction colorée observée sur couche mince de cellulose (Rf_A = 0,25; Rf_B = 0,80) après pulvérisation d'une solution acide de cystéine (10). L'examen du spectre infrarouge de **3** laisse apparaître une importante bande d'absorption à 1 690 cm^{-1} de type $\nu_{C=O}$. L'hydrolyse enzymatique de **3** avec une phosphatase acide conduit à la libération d'un dérivé nucléosidique qui présente les mêmes caractéristiques chromatographiques(Rf_C = 0,20; Rf_D = 0,20) et spectroscopiques que le N (désoxy-2-β-D-*érythro*-pentofurannosyl) formamide (11). En particulier, les bandes d'absorption à 1 685 cm^{-1} (amide I) et 1 525 cm^{-1} (amide II) observées dans le spectre infrarouge sont caractéristiques d'une fonction ami-

dique acyclique. Le spectre de masse obtenu sous impact électronique du dérivé nucléosidique di-O-acétyl-3′,5′ donne lieu à un ion moléculaire ($M^{+\cdot} = 245$) de faible intensité. On observe des pics importants $m/e = 143$ et 140 correspondant respectivement à l'élimination du radical $H-C=O$ à partir de l'ion $m/e = 172$ ($M^{+\cdot} - CH_2OCOCH_3$) et au départ de formamide à partir de l'ion $m/e = 185$ ($M^{+\cdot} - CH_3COOH$).

c. γ-désoxy-ribonolactone-5′ phosphate **4**. — L'ester phosphorique le moins abondant qui donne une réaction colorée avec le réactif à l'hydroxylamine ([12]) présente les mêmes caractéristiques électrophorétique ($R_{TMP} = 1,65$) et spectroscopique infrarouge ($\nu_{C=O} = 1\,770\ cm^{-1}$) que la γ-désoxy-2′-ribonolactone-5 phosphate préparée par action de l'eau de brome sur le désoxy-2 ribose phosphate. L'hydrolyse enzymatique de **4** engendre la γ-désoxy-ribonolactone ([11]).

2. *Substances dérivant du cycle pyrimidique. — a. Thymine et produits de radiolyse.* — La présence de thymine **5** dans la solution aqueuse de thymidine-5′ monophosphate **1** irradiée est en parfait accord avec l'observation de ruptures radio-induites des liaisons N-glycosidiques de la thymidine ou du fragment thymidyle de l'ADN ([13]).

Les principaux produits de radiolyse γ de la thymine (20 % de la totalité) ont pu être isolés et caractérisés par comparaison de leurs propriétés chromatographiques et spectroscopiques avec celles des substances témoins : isomères *cis* et *trans* de la dihydroxy-5.6 dihydro-5.6 thymine **6**, **7**; acide hydroxy-5 méthyl-5 barbiturique **8**, N-formyl N′-pyruvyl urée **9**; hydroxy-5 méthyl-5 hydantoïne **10**; acétyl urée **11** et formyl urée **12** ([14]).

b. Pyruvamide **13**. — Le pyruvamide **13** a été caractérisé sous forme des dinitrophénylhydrazones correspondantes [spectre de masse $M^{+\cdot} = 267,2052$ (*calculé pour* $C_9H_9N_5O_5$: 267,2020); $m/e = 222$ ($M^{+\cdot} - HCONH_2$)].

DISCUSSION. — La formation de N (phospho-5 désoxy-2-β-D-*érythro*-pentofurannosyl) formamide **3** résulte d'une dégradation hydrolytique des hydroxyhydroperoxydes produits initialement [([7]), ([15])]. L'ouverture du cycle pyrimidique en 5.6 engendre par l'intermédiaire d'un uréide très instable le N (phospho-5 désoxy-2-β-D-*érythro*-pentofurannosyl) formamide **3** et le pyruvamide **13**.

*d*R = phospho-5 désoxy-2-β-D-*érythro*-pentofurannosyl.

La libération d'acide carbonique au cours de ce processus permet d'expliquer l'importante disparition de radioactivité observée au cours de l'irradiation γ d'une solution aqueuse de thymidine-5′ monophosphate $^{14}C_2$ ([16]).

La formation de γ-désoxy-2′-ribonolactone-5′ phosphate est à relier à une attaque radicalaire du C-1′ du fragment osidique. Elle ne rend compte que partiellement de l'importance de la rupture de la liaison N-glycosidique.

(*) Séance du 15 juillet 1974.

(1) A. Bopp et U. Hagen, *Biochim. Biophys. Acta*, 209, 1970, p. 320.
(2) D. S. Kapp et K. C. Smith, *J. Bacteriol.*, 103, 1970, p. 49.
(3) C. J. Dean, M. G. Ormerod, R. W. Serianni et P. Alexander, *Nature*, 222, 1969, p. 1042.
(4) H. S. Kaplan, *Israel J. Chem.*, 10, 1972, p. 1229.
(5) M. Daniels, G. Scholes et J. Weiss, *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 3771.
(6) J. F. Ward, *Int J. Rad. Phys. Chem.*, 3, 1971, p. 239.
(7) M. C. Schweibert et M. Daniels, *Int. J. Rad. Phys. Chem.*, 3, 1971, p. 353.
(8) Mme Georges nous a aidés dans la réalisation de ce travail.
(9) J. Cadet et R. Téoule, *J. Chromatog.*, 76, 1973, p. 407.
(10) J. G. Buchanan, *Nature*, 168, 1951, p. 1091.
(11) J. Cadet et R. Téoule, *Tetrah. Lett.*, 1972, p. 3325.
(12) V. P. Whittaker et S. Wijesunderaa, *Biochem. J.*, 51, 1952, p. 348.
(13) R. Téoule, A. Bonicel, C. Bert, J. Cadet et M. Polverelli, *Rad. Res.*, 57, 1974, p. 46.
(14) R. Téoule et J. Cadet, *Chem. Comm.*, 1971, p. 1269.
(15) G. Scholes et J. Weiss, *Rad. Res.*, Suppl., 1, 1959, p. 177.
(16) J. F. Ward, *Israel J. Chem.*, 10, 1972, p. 1123.

Laboratoire de Radiobiologie,
Département de Recherche fondamentale,
Centre d'Études nucléaires,
B. P. n° 85,
Centre de Tri,
38041 *Grenoble-Cedex.*

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Polyacrylates de méthyle et alcools polyallyliques stéréoréguliers. Étude de la configuration et de la conformation de chaîne par Résonance Magnétique Nucléaire* (RMN ^{1}H 250 MHz *et* RMN ^{13}C *pulsée*). Note (*)
de MM. **Hervé Girard** et **Pierre Monjol**, présentée par M. Georges Champetier.

La haute résolution des spectres RMN^{1} H 250 MHz permet d'obtenir une valeur précise de la microtacticité des polyacrylates de méthyle et des alcools polyallyliques. La RMN ^{13}C fournit par ailleurs des renseignements précis sur la longueurs et les conformations privilégiées des séquences configurationnelles.

Nous avons rapporté précédemment (1) des résultats de résonance magnétique nucléaire protonique relatifs à des polyacrylates d'alcoyle stéréoréguliers. Nous avons ainsi pu donner une mesure de la tacticité de ces polymères. Ces études avaient été effectuées à l'aide de spectromètres 60 et 100 MHz.

Depuis lors, grâce d'une part à la résonance magnétique nucléaire ^{13}C et d'autre part à l'utilisation d'un spectromètre 250 MHz, nous avons obtenu des renseignements nouveaux et plus précis sur la conformation et la configuration de chaîne de ces polymères ainsi que sur celles d'alcools polyallyliques stéréoréguliers récemment préparés (2).

1. POLYACRYLATES DE MÉTHYLE STÉRÉORÉGULIERS. — Nous avons montré (1) qu'il existait un bon accord entre les spectres théoriques et les spectres expérimentaux et qu'une détermination de la tacticité impossible à 60 MHz, était réalisable à 100 MHz. Cependant en dépit d'une excellente résolution des spectres, cette détermination se révélait seulement approximative en raison d'une superposition partielle des massifs de résonance caractéristiques des groupes CH_2 de configurations de chaîne différentes. En définitive il nous était possible de donner une estimation raisonnable des taux respectifs de diades *m* et *r* (isotactiques et syndiotactiques) sans pour autant obtenir des renseignements sur la longueur et les conformations privilégiées des séquences configurationnelles de même type

Les polymères examinés ci-dessous sont les mêmes que ceux dont nous nous étions servis dans nos études à 60 et 100 MHz. Ils sont dérivés, par méthylation, des acides polyacryliques stéréoréguliers (types A et C) (3).

a. RMN ^{1}H 250 *MHz*. — Avec un spectromètre 250 MHz, à 130°C dans l'*o*-dichlorobenzène, la résolution est telle qu'il n'y a plus aucune superposition même partielle entre les différents massifs. L'accord avec les spectres théoriques est total. On enregistre successivement :

— un quintuplet (τ = 7,38, 7,40, 7,43, 7,46, 7,48) caractéristique du groupe CH non stéréosensible (Aire de résonance A_1);

— un quintuplet (τ = 7,82, 7,85, 7,88, 7,91, 7,94) caractéristique de l'un des protons du groupe CH_2 d'une diade isotactique (Aire A_2);

— un triplet (τ = 8,13, 8,16, 8,18) caractéristique du groupe CH_2 d'une diade syndiotactique (Aire A_3);

— un sextuplet (τ = 8,27, 8,29, 8,31, 8,33, 8,35, 8,37) caractéristique du second proton du groupe CH_2 d'une diade isotactique (Aire A_4).

Le pourcentage de diades *m* (isotactiques) ou taux d'isotacticité est donné sans difficulté par l'une ou l'autre des deux relations :

$$\% \text{ isotacticité} = \frac{A_2 + A_4}{A_2 + A_3 + A_4} 100 = \frac{A_2 + A_4}{2 A_1} 100,$$

soit pour les deux échantillons considérés A et C, respectivement 80 et 50 %.

L'excellente résolution du spectre ne permet pas cependant d'attribuer, de façon certaine, aux différents pics des tétrades particulières.

b. RMN ^{13}C (25,1 *MHz*). — Cette technique toute nouvelle permet d'obtenir des informations plus détaillées sur la structure stéréochimique des polymères. Les spectres sont relativement simples et l'attribution des pics de résonance à telle ou telle tétrade devient possible sans qu'il soit nécessaire comme en résonance protonique d'opérer avec des composés deutériés ou de supposer une décomposition compliquée des aires de résonance ([4]).

En ce qui concerne les polyacrylates de méthyle, Matsuzaki et coll. ([5]) utilisant des échantillons voisins des nôtres obtiennent des résultats assez analogues à ceux que nous présentons ici. La meilleure résolution de nos spectres nous permet de proposer une attribution plus détaillée des différentes surfaces aux diverses tétrades.

Nous avons opéré en tube scellé à 110°C dans l'*o*-dichlorobenzène, le « lock » est assuré par du benzène deutérié, la référence interne par le TMS. Le nombre d'accumulations est respectivement 27 500 (A) et 15 200 (C). Le demi-découplage permet d'attribuer aux groupements CO, CH_3, CH et CH_2 leurs massifs respectifs. Seul ce dernier s'est révélé stéréosensible. Les six pics caractéristiques des six tétrades ont pu être attribués mais les aires de résonance n'ont pu être raisonnablement mesurées que deux par deux. Aux erreurs expérimentales près, on obtient des valeurs comparables à celles calculées en supposant que la propagation s'est faite selon une distribution de Bernouilli ([6]).

TABLEAU

Tétrades	10^{-6} TMS	Échantillon C (calc.)		$(m=0,5-r=0,5)$ (obs.)	Échantillon A (calc.)		$(m=0,8-r=0,2)$ (obs.)
mmm	34,95	0,12	0,24	0,24	0,51	0,64	0,61
mrm	35,10	0,12			0,13		
mmr	35,41	0,25	0,50	0,52	0,26	0,32	0,35
rrm	35,54	0,25			0,06		
rmr	35,93	0,13	0,23	0,24	0,03	0,04	0,04
rrr	36,12	0,13			0,01		

Cet accord entre les aires observées et les aires calculées confirme l'attribution proposée dans le tableau. Contrairement à ce que l'on aurait pu supposer, les deux groupes de tétrades centrées sur une diade donnée *r* ou *m* ne se trouvent pas dans deux parties séparées du spectre. Nous pensons qu'à ce sujet les considérations développées par Carman ([4]) à propos du chlorure de polyvinyle sont également valables pour les polyacrylates de méthyle. On a montré qu'en général les chaînes syndiotactique et isotactique adoptent respectivement les conformations préférentielles du zig-zag planaire et de l'hélice. L'ordre dans

lequel se placent les tétrades doit donc être fonction de l'importance des interactions gauches (enchaînements TG) c'est-à-dire : *rrr* < *rmr* < *rrm* < *mmr* < *mrm* < *mmm*. Ainsi, le déplacement chimique en RMN ^{13}C serait-il très influencé par l'environnement conformationnel et ne dépendrait-il pas principalement de la diade centrale.

2. ALCOOLS POLYALLYLIQUES STÉRÉORÉGULIERS. — Les polymères examinés sont ceux dont la préparation est décrite par ailleurs [2]. Il est cependant nécessaire, du moins en résonance protonique, de procéder avec des polymères deutériés $[CH_2—CH(CD_2OH)]_n$ de manière à éviter les signaux et les couplages résultant du groupe méthylène compris dans $—CH_2OH$ qui rendent le spectre inexploitable en raison de sa complexité extrême.

Le solvant choisi est le diméthylsulfoxyde deutérié, la température est de 140°C. L'allure générale des spectres est analogue à celle des polyacrylates de méthyle. On enregistre successivement un quintuplet (CH) centré à $\tau = 8{,}26$, un quintuplet (H_{gauche} du CH_2 isotactique) centré à $\tau = 8{,}47$, un triplet (CH_2 syndiotactique) centré à $\tau = 8{,}63$ et un sextuplet (H_{trans} du CH_2 isotactique) centré à $\tau = 8{,}75$.

Les mesures d'aire sont presqu'aussi aisées que pour les polyacrylates de méthyle malgré un très léger recouvrement des deux derniers massifs. Pour mesurer les taux respectifs de diades isotactiques et syndiotactiques, les mêmes formules peuvent être appliquées avec succès.

Les déterminations de concentration de tétrades sont l'objet d'une étude en RMN ^{13}C qui est en cours.

(*) Séance du 1[er] juillet 1974.

(1) P. MONJOL, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 1308.
(2) H. GIRARD et P. MONJOL, *Comptes rendus*, 279, série C, 1974, p. 395.
(3) P. MONJOL et G. CHAMPETIER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 1302.
(4) C. J. CARMAN, *Macromol.*, 6, (5), 1973, p. 725.
(5) K. MATSUZAKI, T. KANAI, T. KAWAMURA, S. MATSUMOTO et T. URYU, *J. Polymer. Sci.*, A-1, (11), 1973, p. 961.
(6) F. A. BOVEY, *Polymer Conformation and Configuration*, Academic Press, New York, N. Y., 1969, chapitre II.

Laboratoire de Chimie macromoléculaire
associé au CNRS,
n° 24,
École Supérieure de Physique
et de Chimie industrielles de Paris,
10, *rue Vauquelin*,
75005 *Paris*.

CHIMIE STRUCTURALE. — *Étude diélectrique et spectrophotométrique de la diphényl-*1.2 *et de la diméthyl-*1.2 *pyrazolidine-dione-*3.5. Note (*) de MM. **Jacques Barbe, Abdelmajid Chraïbi** et **Cuong Luu Duc**, présentée par M. Paul Laffitte.

On a étudié par spectrophotométrie ultraviolette et infrarouge la diphényl-1.2 et la diméthyl-1.2 pyrazolidine-dione-3.5. On a aussi mesuré les moments dipolaires de ces composés en solution dioxannique anhydre maintenue à la température de (25,00±0,05°C). Outre la tautomérie énol-cétone, on montre l'existence d'une mésomérie dont la présence est fonction de la mobilité du doublet libre de l'azote.

On a préparé la diphényl-1.2 ([1]) et la diméthyl-1.2 ([2]) pyrazolidine-dione-3.5 désormais notées DPPD et DMPD. Ces molécules répondent à la formule plane suivante :

DPPD : $R=C_6H_5$

DMPD : $R=CH_3$

Dans le but de préciser leur structure on a étudié leur comportement spectrophotométrique et diélectrique.

1. Spectrophotométrie ultraviolette. — On a utilisé un spectrophotomètre « Saphas 1700 ». Les résultats de cette étude sont rassemblés dans les tableaux I et II.

Tableau I

Longueurs d'onde (λ) *et coefficients moléculaires* (ε) *d'absorption de la DPPD et de la DMPD en solution* 10^{-4} M *dans différents solvant.*

Solvants	λ (nm) DPPD	λ (nm) DMPD
Dioxanne	239 (ε ≃ 18 000), 262 (ε ≃ 8 000), 278, 301, 322	254 (ε ≃ 2 000), 301, 322
n-hexane	236 (ε ≃ 15 000), 262 (ε ≃ 5 000), 281, 301, 322	254 (*), 301, 322
Cyclohexane	234 (ε ≃ 15 000), 262 (ε ≃ 5 000), 282, 301, 322	253 (*), 301, 322
NaOH 0,1 N	253 (ε ≃ 21 000).	244 (ε ≃ 8 000)

(*) En raison de la très faible solubilité de la DMPD dans ces solvants, les spectres sont uniquement qualitatifs.

Tableau II

Interprétation des spectres ultraviolets de la DPPD et de la DMPD

Solvants	λ (nm) DPPD	λ (nm) DMPD	Attributions
Dioxanne, *n*-hexane, Cyclohexane	236–239	–	Bande ^1L_a du benzène monosubstitué
	262	253–254	Transition π → π* des α-énones
	278–282	–	Bande ^1L_b du benzène monosubstitué
	301	301	Transition π → π* des α-énones
	322	322	Transition π → π* des cétones
NaOH 0,1 N	253	–	^1L_a + π → π* des α-énones
	–	244	Transition π → π* des α-énones

On confirme, tout d'abord, le déplacement bathochrome de la bande ^1L_a et hypsochrome de la bande ^1L_b en fonction de la polarité des solvants (3). On note ensuite que les incréments de Woodward (4) conduisent, lorsqu'on tient compte de l'effet hypsochrome du cycle penta atomique (5), aux valeurs 260 et 255 nm pour la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ des α-énones de la DPPD et de la DMPD, ce qui est en bon accord avec l'expérience. On constate enfin que les valeurs de ε impliquent un taux de conjuguaison α-énonique plus important dans la DPPD que dans la DMPD.

2. Spectrophotométrie infrarouge. — Pour cette étude dont les résultats sont réunis dans le tableau III on a utilisé un spectrophotomètre « Perkin Elmer 337 ».

Tableau III

Interprétation des principales absorptions infrarouges de la DPPD et de la DMPD dans différents solvants

Fréquences d'absorption (cm^{-1})					
DPPD		DMPD			
KBr	Dioxanne	KBr	Dioxanne	$CHCl_3$	Attributions
465 m	465 m (*)	–	–	–	vibration noyau du benzène substitué
620 m	620 m	–	–	–	vibration noyau du benzène substitué
690 i	700 i	–	–	–	γ CH pour 5 H adjacents
710 i	715 m	715 m	715 m	715 m	γ CH_2 *r*
–	–	1 045 m	1 050 m	1 050 m	γ CH_3
1 145 m	1 145 m	1 135 m	1 135 m	1 135 m	δ CH_2 *t*
1 255 f	1 255 f	1 255 i	1 260 i	1 260 i	δ C–N (C aliphatique)
1 280 i	1 280 i	–	–	–	ν C–N (C aromatique)
–	–	1 340 i	1 345 i	1 345 i	ν CH_3–N–C = O (6)
1 460 i	1 460 i	–	–	–	γ CC du benzène monosubstitué
1 485 i	1 485 i	–	–	–	
1 590 f	1 590 f	–	–	–	
1 600 i	1 600 m	–	–	–	
1 640 f	1 640 m (**)	1 640 f	1 640 m (**)	1 640 m	ν C = C conjuguée
1 690 f	1 690 f	1 680 ti	1 690 f	1 690 m	ν C = O des α-énones *s-trans*.
1 720 ti	1 720 ti	1 710 f	1 720 ti	1 720 ti	doublet (***) ν C = O cétonique
1 750 i	1 750 i	1 740 i	1 750 i	1 750 i	
2 920 f	2 920 f	2 920 f	2 920 f	2 920 f	ν asymétrique CH_2
–	–	2 955 f	2 955 f	2 955 f	ν asymétrique CH_3
3 030 tf	–	–	–	–	ν CH (C aromatique)
3 060 f	–	–	–	–	
3 090 f	3 090 f	–	–	–	
–	3 580 i	–	3 580 i	–	ν OH libre

(*) Les notations utilisées sont les suivantes : ti, très intense; i, intense; m, moyenne; f, faible tf, très faible.

(**) L'intensité augmente avec la dilution.

(***) La valeur élevée de cette fréquence est due au cycle à cinq atomes (7) et le dédoublement est du à une résonance de Fermi [(8), (9)].

Entre autres choses, on note dans ce tableau III que la fréquence du carbonyle ($\nu = 1\,750\ cm^{-1}$) implique [(10), (11)] un angle $N_2C_3C_4 \simeq 102°$ c'est-à-dire, si l'on admet $\widehat{N_1N_2C_3} \simeq 109°$ (12), une configuration pliée pour la dione; on montre alors, par construction géométrique, que l'angle dièdre β entre les plans ($N_1N_2C_3C_5$) et ($C_3C_4C_5$) vaut près de 160°. Un tel résultat n'est pas en opposition avec ceux obtenus par RMN [(13), (14)] même s'ils ne révèlent qu'un signal pour les deux protons du C-4.

3. Moments dipolaires. — Dans un domaine de fractions massiques allant de 10 à 30.10^{-3}, on a mesuré, à (25,00 ± 0,05°C) selon la méthode de Guggenheim et Smith [(15), (16)], les moments dipolaires de la DPPD et de la DMPD en solution dioxannique anhydre. On a ensuite calculé les moments théoriques des formes énol et cétone par addition vectorielle des incréments de liaisons: $\mu_{C=O} = 2{,}86$ D (17), $\mu_{C-OH} = 1{,}71$ D (17), $\mu_{C-N} = 0{,}80$ D (18), $\mu_{C-H} = 0{,}40$ D (19) et en tenant compte des considérations qui suivent. Pour ce qui concerne la DMPD, on admet, comme il est de fait pour les amides aliphatiques, que l'atome d'azote utilise des orbitales sp^2. Inversement, dans la DPPD, il est logique de penser que ce même atome d'azote présente une configuration pyramidale sp^3 analogue à celle décrite tant pour l'acétanilide [(20), (21)] que pour la N-méthyl acétanilide [(21), (22)]. D'ailleurs la comparaison des coefficients d'extinction moléculaires de ces composés et de la DPPD pour la bande ^1L_a suggère un angle $\omega \simeq 50°$ entre la liaison $C_{arom}-N$ et sa projection dans le plan ($N_1N_2C_3C_5$). De même, on considère, conformément à nos résultats précédents, que les formes diones sont pliées alors que les formes énones sont planes.

Cela fait, on a introduit dans l'expression générale

$$\mu_{exp}^2 = \sum_{i=1}^{i=n} \mu_{calc}^2\, x_i$$

les valeurs numériques des moments dipolaires mesurés (μ_{exp}) et calculés (μ_{calc}) ainsi que les valeurs numériques des fractions molaires (x_i) déterminées à partir des intensités d'absorption infrarouge intégrées.

La différence éventuelle provient des perturbations électroniques du système par suite des interactions possibles entre atomes ou groupe d'atomes vicinaux. Tenant alors compte d'un moment incrémentiel estimé à 4,3 D (19) pour l'interaction $N^+ \rightarrow O^-$, on introduit dans la relation précédente deux termes supplémentaires dont les fractions molaires, supposées égales entre elles, sont facilement déduites de l'expression considérée.

L'ensemble de ces résultats se trouve dans le tableau IV.

Tableau IV

Moments mesurés, moments calculés (en debyes) *et fractions molaires des différentes espèces chimiques considérées*

Composés	μ_{exp}	μ_{dione}	x_1	μ_{enone}	x_2	$\mu_{dione\ mesomere}$	x_3	$\mu_{enone\ mesomere}$	x_4
DPPD.....	2,37±0,04	1,73	0,28	2,57	0,72	4,90	0,00	6,12	0,00
DMPD.....	3,20±0,02	1,90	0,50	2,60	0,28	5,27	0,11	6,29	0,11

En conclusion, on note pour les composés étudiés une forte énolisation en solution, ce qui corrobore les observations antérieures [(14), (23), (24)] qui avaient déjà réfuté les remarques de Pala (13). On montre, en outre, qu'une substitution N-phényle en modifiant la configuration de la molécule et en bloquant par conjuguaison le doublet libre de l'azote supprime la possibilité d'une mésomérie par interaction azote-oxygène, mésomérie notablement présente dans le dérivé N-méthyle.

(*) Séance du 8 juillet 1974.

(1) H. RUHKOPF, *Chem., Ber.* 73 B, 1940. p. 820.
(2) P. MARGARETHA, P. SCHUSTER et O. E. POLANSKY, *Monatsh. Chem.*, 99, 1968, p. 601.
(3) H. E. UNGNADE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 432.
(4) A. KIRMANN, M. M. JANOT et G. OURISSON, *Structures et propriétés moléculaires*, Masson, Paris, 1973, VIII, p. 219.
(5) H. N. A. AL JALLO et E. S. WAIGHT, *J. Chem. Soc.*, B, 1966, p. 73.
(6) A. R. KATRITZKY et R. A. JONES, *J. Chem. Soc.*, 1959, p. 2067.
(7) J. LECOMTE, *J. Phys.*, 6, 1945, p. 127 et 257.
(8) G. ALLEN, P. S. ELLINGTON et G. D. MEAKINS, *J. Chem. Soc.*, 1960, p. 1909.
(9) C. L. ANGELL, P. J. KRUEGER, R. LAUZON, L. C. LEITCH, K. NOACK, R. J. D. SMITH et R. N. JONES, *Spectrochim. Acta*, 11, 1959, p. 926.
(10) J. O. HALFORD, *J. Chem. Phys.*, 24, 1956, p. 830.
(11) J. D. SWALEN et C. C. COSTAIN, *J. Chem. Phys.*, 31, 1959, p. 1562.
(12) W. H. DE CAMP et J. M. STEWART, *Acta Crystallogr.* B, 27, 1971, p. 1227.
(13) G. PALA, *Gazz. Chim. Ital.*, 93, 1963, p. 570.
(14) R. MONDELLI et L. MERLINI, *Gazz. Chim. Ital.*, 95, 1965, p. 1371.
(15) E. A. GUGGENHEIM, *Trans. Faraday Soc.*, 45, 1949, p. 714,
(16) J. W. SMITH, *Trans. Faraday Soc.*, 46, 1950, p. 394.
(17) C. W. N. CUMPER, G. B. LETON et A. I. VOGEL, *J. Chem. Soc.*, B, 1965, p. 2067.
(18) M. J. ARONEY, G. M. HOSKINS et R. J. W. LE FÈVRE, *J. Chem. Soc.*, B, 1968, p. 1206.
(19) C. P. SMYTH, *Dielectric Behavior and Structure*, Mac Graw-Hill Book Co., New York, 1955.
(20) J. W. SMITH, *J. Chem. Soc.*, 1961, p. 4700.
(21) B. F. PEDERSEN et B. PEDERSEN, *Tetrahedron Letters*, 1965, p. 2995.
(22) D. PELTIER, A. PICHEVIN et A. BONNIN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 1619.
(23) R. H. WILEY et P. WILEY, *Pyrazolones, Pyrazolidones and Derivatives*, Interscience Publ., New York, 1964, p. 124.
(24) E. GRENS, A. GRINVALDE et G. VANAGS, *Zh. Prikl. Spektrosk.*, 6, 1967, p. 226.

J. B. :
Laboratoire de Chimie minérale,
U. E. R. de Pharmacie,
27, *boulevard Jean-Moulin,*
13385 *Marseille-Cedex* 04;

A. C. et C. L. D. :
Groupe d'Étude et de Recherche des Médicaments,
U. E. R. des Sciences pharmaceutiques
et biologiques de Grenoble,
Domaine de la Merci,
38700 *La Tronche.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Influence du cobalt sur la réduction de l'anhydride molybdique par l'hydrogène.* Note (*) de MM. **José-Maria Zabala**, **Paul Grange** et **Bernard Delmon**, transmise par M. Louis Néel.

On a étudié l'influence du cobalt sur les deux étapes de la réduction de l'anhydride molybdique par l'hydrogène. La réduction en MoO_2 est fortement catalysée par le cobalt. La réduction de MoO_2 en molybdène métallique est insensible à la présence de cobalt. L'effet catalytique s'explique par des phénomènes de « spill-over » et de « jump-over » et semble favorisé par la présence d'eau.

On sait que, dans certains cas, des métaux étrangers peuvent catalyser la réductiou d'oxydes métalliques par l'hydrogène. Les effets accélérateurs observés concernent, soit des réductions jusqu'à l'état métallique, soit des réductions jusqu'à des oxydes inférieurs. On pourrait évoquer, pour expliquer ces phénomènes, des échauffements locaux au niveau du contact avec le métal étranger par suite d'une adsorption ou d'une réaction initiale avec ce métal, lesquels échauffements amorceraient la réaction. Le métal étranger pourrait également jouer le rôle de germe hétérogène ou de substitut aux germes naturels. Du fait, toutefois, que le phénomène n'est pas lié à un contact étroit entre le métal étranger et l'oxyde et que la catalyse peut se manifester dans des cas où la germination ne semble pas limitative, une troisième hypothèse semble actuellement plus vraisemblable, à savoir une activation de l'hydrogène par le métal, l'espèce activée migrant vers l'oxyde, en sautant éventuellement de la particule de catalyseur à la particule d'oxyde (phénomènes de spill-over et de jump-over) ([1]). Une mise au point sur l'ensemble de ces phénomènes et leur interprétation a été publiée récemment ([2]).

La réduction de l'anhydride molybdique est susceptible d'être catalysée de cette manière. J. Masson, B. Delmon et J. Nechtschein avaient montré l'effet du cobalt, du nickel, du platine et du palladium dans la réduction du MoO_3 déposé sur support [([3]), ([4])], K. M. Sancier celui du platine ([5]), J. C. Bond, P. A. Sermon et J. B. P. Tripathi celui du palladium [([6]), ([7])] et D. K. Lambiev et coll., celui du nickel, du palladium ([8]) et de toute une série d'additifs ([9]) dans la réduction de MoO_3 pur. Cette réaction est particulièrement intéressante, car elle peut conduire, soit à MoO_2, soit au métal

$$MoO_3+H_2 \rightarrow MoO_2+H_2O \quad (\mathbf{A}),$$

$$MoO_2+2H_2 \rightarrow Mo+2H_2O \quad (\mathbf{B}).$$

Elle permet donc de distinguer les effets catalytiques sur les réductions en oxydes inférieurs ou en métal. En particulier, si l'eau ou des molécules hydroxylées [([10]), ([11])] ont un rôle fondamental dans le spill-over ou le jump-over, l'étude comparative de la réduction partielle et de la réduction complète pourrait être d'une aide précieuse pour le confirmer, et pourrait éventuellement faire apparaître une relation entre des affinités de surface pour les hydroxyles et les effets observés.

Dans nos expériences, l'anhydride molybdique était préparé par décomposition à 600°C pendant 24 h du paramolybdate d'ammonium. De l'oxyde de cobalt Co_3O_4 (issu de la décomposition à 600°C du nitrate de cobalt) ou du formiate de cobalt y était mélangé mécainquement au mortier. Dans une expérience, l'anhydride molybdique a été imprégné par une solution à 5 % de formiate de cobalt.

La réaction était suivie par gravimétrie à 495°C, sous une pression de 700 Torr d'hydrogène, soit sec, soit contenant de l'eau ($p_{H_2O} = 4,5$ Torr). Compte tenu de la thermodynamique des réactions **A** et **B** (pour **B**, $K_P = 3,1.10^{-2}$) la réaction donne, dans le premier cas, le molybdène métallique, dans le second, MoO_2.

Quelles que soient les conditions, l'oxyde de cobalt (et, *a fortiori*, le formiate) sont transformés instantanément en métal.

La courbe donnant la transformation du MoO_3 en fonction du temps a une forme sigmoïde pour la réaction **A** et pour la réaction globale

$$MoO_3 + 3H_2 \rightarrow Mo + 3H_2O \quad \text{(C)}.$$

L'isotherme est sensiblement rectiligne pour la réaction **B**.

On a rassemblé, dans le tableau, les divers résultats. La mesure k_e correspond à la pente maximale mesurée sur les courbes sigmoïdes ou à la pente de la courbe rectiligne. L'autre colonne indique la période d'induction t_i, définie par l'intersection de la tangente au point d'inflexion de la courbe sigmoïde avec l'axe des temps.

TABLEAU

		$MoO_3 \rightarrow Mo$		$MoO_3 \rightarrow MoO_2$		$MoO_2 \rightarrow Mo$
	$\frac{Co}{Co + Mo}$	$k_e.10^3$ (mn^{-1})	t_i (mn)	$k_e.10^3$ (mn^{-1})	t_i (mn)	$k_e.10^3$ (mn^{-1})
Mélange mécanique :	0	3,0	170	1,06	330	2,7
$MoO_3 + Co_3O_4$...........	0,05	3,0	80	1,16	250	3,3
	0,25	5,95	10	4,15	12	3,3
Mélange mécanique :						
MoO_3 + formiate.........	0,05	4,54	45	1,63	45	2,6
Imprégnation...............	0,05	4,5	10	1,92	7	2,7

Le cobalt a un effet considérable sur les réactions **A** et **C**. Cet effet se marque surtout sur la période d'induction, dont la durée peut être divisée par un facteur 40; l'augmentation de la vitesse de réduction est moins spectaculaire, puisqu'elle ne dépasse pas un facteur 4. Le cobalt semble donc se révéler comme beaucoup plus actif que le palladium ([7]). Ce résultat est d'autant plus surprenant que des observations antérieures avaient conduit certains auteurs à conclure à l'absence d'action du cobalt sur la réduction de MoO_3 ([12]).

Le cobalt, par contre, n'a qu'un effet négligeable, ou probablement nul, sur la réaction **B** (réduction du MoO_2).

Les résultats indiquent donc clairement que l'effet catalytique d'un métal étranger peut être totalement différent sur la réduction en oxyde inférieur et en métal.

Les effets observés, qui concernent la réduction de MoO_3 en MoO_2, sont sans doute à rapprocher de ceux observés sur l'anhydride tungstique en présence de platine [([2]), ([13]), ([14])]. Il semble que l'on puisse écarter un amorçage de la réduction par échauffement, car l'effet du formiate, même présent en faible quantité comme dans l'échantillon imprégné, est au moins aussi important que celui de l'oxyde, bien que sa décomposition ait lieu bien avant l'introduction d'hydrogène et que la quantité d'oxyde formée alors soit faible. Il semble donc que des effets d'activation de l'hydrogène suivis de spill-over et de jump-over

soient à invoquer. L'effet plus important observé dans les réactions en présence d'eau (réaction **A**) qu'en absence d'eau (réaction **C**) semble confirmer le lien des phénomènes de spill-over et de jump-over avec la présence de molécules hydroxylées.

Des résultats préliminaires semblent indiquer que des effets similaires sont obtenus si l'on catalyse la réduction du MoO_3 par le nickel ou le fer.

(*) Séance du 15 juillet 1974.

(1) A. Roman et B. Delmon, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 94.

(2) H. Charcosset et B. Delmon, *Ind. Chim. Belg.*, 38, 1973, p. 481.

(3) J. Masson, B. Delmon et J. Nechtschein, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 428.

(4) J. Masson et J. Nechtschein, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 3933.

(5) K. M. Sancier, *J. Catal.*, 23, 1971, p. 298.

(6) J. C. Bond, P. A. Sermon et J. P. B. Tripathi, *Journées d'Automne*, Société Chimique de Belgique, Louvain, 7-8 septembre 1972;

(7) G. C. Bond et J. P. B. Tripathi, *Chemistry and Uses of Molybdenum*, P. C. H. Mitchell ed., Climax Molybdenum Company, London, 1973, p. 17.

(8) D. K. Lambiev, T. T. Tomova et G. V. Samsonov, *Powder Metallurgy Int.*, 4, 1972, p. 17.

(9) G. V. Samsonov, D. K. Lambiev, V. Kh. Pangarova et T. T. Tomova, 3 *Konf. Metallurgii Proszhkoi, Zakopane*, 1, 1971, p. 325.

(10) R. Levy et M. Boudart, *Journées d'Automne*, Société Chimique de Belgique, Louvain, 7-8 septembre 1972.

(11) R. B. Levy et M. Boudart, *J. Catal.*, 32, 1974, p. 304.

(12) A. J. Hegedüs, K. Sasvári et J. Neugebauer, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 293, 1957, p. 56.

(13) S. Khoobiar, *J. Phys. Chem.*, 73, 1969, p. 3790.

(14) J. E. Benson, H. W. Kohn et M. Boudart, *J. Catal.*, 5, 1966, p. 307.

Laboratoire de Chimie du Solide et de Catalyse,
Université Catholique de Louvain,
Kardinaal Mercierlaan, 92,
3030 *Heverlee*,
Belgique.

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude du comportement de l'antimoine* V *dans les oxydes* $A_2B_2O_7$. *Les pyrochlores* $Cd_{2-x}Bi_x(Sb_{2-x}Ti_x)O_7$. Note (*) de MM. **Gilbert Desgardin, Gérald Jeanne** et **Bernard Raveau**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'existence de la wébérite $Cd_2Sb_2O_7$ précédemment isolée par Byström et qui n'avait pu être observée par différents auteurs, est confirmée; un pyrochlore non stœchiométrique $Cd_{1,90}Sb_2O_{6,90}$ métastable, a été également isolé. De nouveaux pyrochlores $Cd_{2-x}Bi_x(Sb_{2-x}Ti_x)O_7$ ont été synthétisés; leur évolution structurale est étudiée et discutée.

La nature de l'ion B peut jouer un rôle important dans la stabilité des pyrochlores bivalents $A_2B_2O_7$. Ainsi, d'après Byström ([1]), l'antimoine à l'état + 5 se distingue du niobium et du tantale, par l'existence pour le composé $Cd_2Sb_2O_7$, d'une structure wébérite. Ce résultat n'a cependant pu être retrouvé par Knop ([2]) et Lucas ([3]) qui observent pour cette composition un pyrochlore cubique. Dans le but de lever cette ambiguité et aussi afin d'étudier l'influence de la nature des ions sur les stabilités relatives des structures wébérite et pyrochlore, nous avons repris l'étude du composé $Cd_2Sb_2O_7$ et étudié la substitution dans cette phase du couple Cd-Sb par le couple Bi-Ti.

1. LE COMPOSÉ $Cd_2Sb_2O_7$: STABILITÉS RELATIVES DES STRUCTURES WÉBÉRITE ET PYROCHLORE. — La synthèse du composé $Cd_2Sb_2O_7$ a été réalisée de la façon suivante : afin de stabiliser l'antimoine au degré V, les mélanges d'oxydes $Sb_2O_3 + 2\,CdO$ ont été préchauffés à l'air à 620°C pendant 24 à 48 h. Dans ces conditions, les gains de masse observés sont en excellent accord avec une oxydation totale de l'antimoine. Les synthèses effectuées à des températures comprises entre 1 000 et 1 100°C pendant 24 h, conduisent toujours à une phase orthorhombique de paramètres voisins de ceux donnés par Byström :

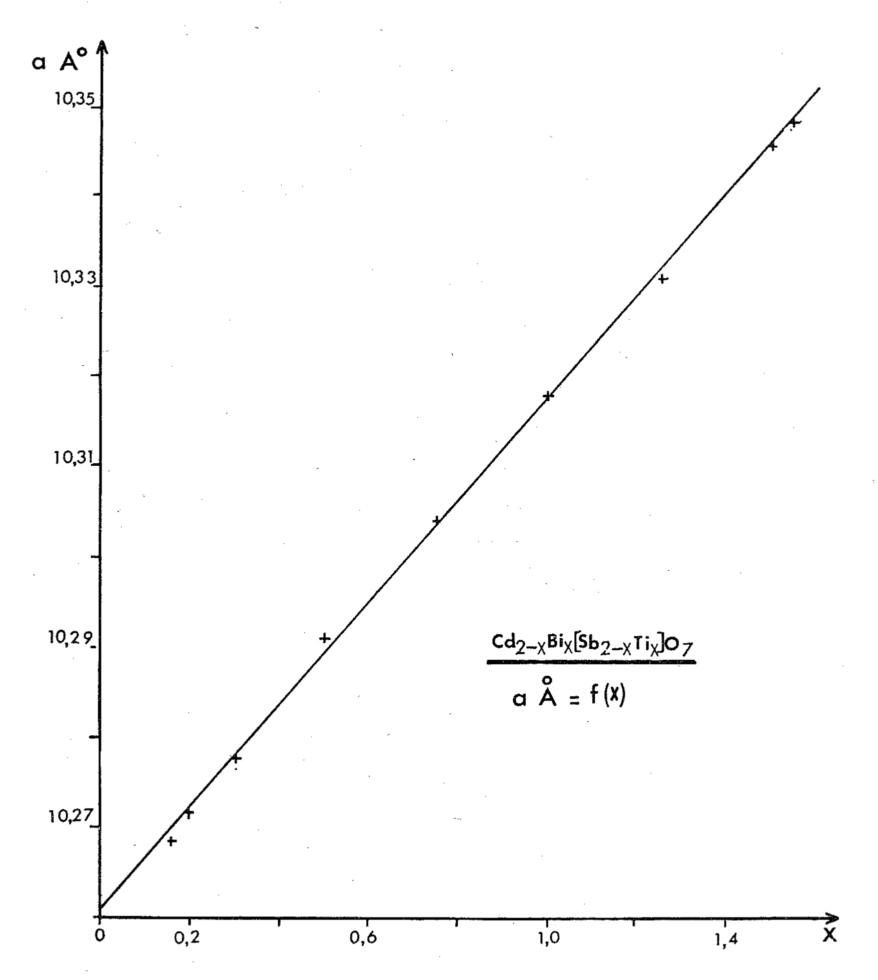
$$a = 7{,}22\,\text{Å}, \qquad b = 7{,}34\,\text{Å}, \qquad c = 10{,}19\,\text{Å}.$$

Des essais à basse température, 800°C, afin d'isoler le pyrochlore $Cd_2Sb_2O_7$, n'ont pas permis d'obtenir de phases bien cristallisées. Dans le but d'étudier l'influence d'un écart à la stœchiométrie sur les stabilités relatives des structures pyrochlore et wébérite, nous avons exploré le système $CdSb_2O_6$-$Cd_2Sb_2O_7$. Plusieurs compositions de ce système préchauffées à 620°C puis portées à 900-950°C ont permis de mettre en évidence un mélange de pyrochlore cubique et de la phase $CdSb_2O_6$. Un chauffage à 900°C pendant 24 h a permis d'isoler un pyrochlore cubique $Cd_{1,90}Sb_2O_{6,90}$ mal cristallisé, de paramètre voisin de 10,25 Å. Par chauffage à 1 100°C pendant quelques heures, ce pyrochlore est décomposé en $Cd_2Sb_2O_7$ orthorhombique de type wébérite et $CdSb_2O_6$.

Il semble donc que la structure pyrochlore soit stabilisée par un faible écart à la stoechiométrie portant sur les ions cadmium et oxygène. La méthode de synthèse à l'air utilisée par Lucas ([3]) pourrait conduire, comme l'a souligné cet auteur, à un pyrochlore caractérisé par une non-stœchiométrie entraînant l'apparition d'ions Sb^{III}.

Une comparaison des structures pyrochlore et wébérite de $Cd_2Sb_2O_7$ permet d'expliquer une grande partie des résultats établis par différents auteurs. Ces structures sont toutes deux constituées d'octaèdres SbO_6, mais alors que dans la wébérite tous les atomes d'oxygène sont nécessaires à la stabilité de la structure, la stabilité de la structure pyrochlore est caractérisée par une charpente Sb_2O_6, le septième oxygène pouvant être absent.

L'existence de la wébérite $Cd_2Sb_2O_7$ et du pyrochlore $Cd_{1,90}Sb_2O_{6,90}$ ou du pyrochlore déficitaire, caractérisé par la présence de Sb^{III}, obtenus par synthèse directe, est en accord avec les charpentes Sb_2O_7 et Sb_2O_6 qui caractérisent respectivement les stabilités de ces structures. L'obtention de la forme pyrochlore stœchiométrique $Cd_2Sb_2O_7$ par voie humide



par Baccareda (4) puis Knop (2) montre que cette forme est plus stable à basse température; ce résultat est de plus en accord avec le comportement de l'ion calcium observé par ces mêmes auteurs qui isolent par voie humide le pyrochlore $Ca_2Sb_2O_7$ alors que tous les essais par synthèse directe à partir des oxydes conduisent à la forme wébérite. Il convient de remarquer que si la structure pyrochlore $Cd_2Sb_2O_7$ ainsi formée est très stable, Knop (5) note cependant un léger dédoublement de certaines raies à haute température.

La stabilité plus grande de la structure wébérite observée pour $Ca_2Sb_2O_7$ et $Sr_2Sb_2O_7$ s'explique assez bien par le fait que cette structure est moins dense que la structure pyrochlore, et que par suite, la formation de la structure wébérite est favorisée par des ions de plus grande taille : Ca^{2+}, Sr^{2+} qui ont de plus une aptitude très marquée à occuper

les sites cubiques déformés (4 + 4) plus volumineux. Dans le cas de $Cd_2Sb_2O_7$ nous observons en accord avec Knop (2) des volumes pratiquement égaux pour les deux formes pyrochlore et wébérite, ce qui est en accord avec la possibilité d'obtention de ces deux structures par synthèse directe. La transition pyrochlore → wébérite, plus difficile à observer dans le cas du cadmium, s'explique par la grande aptitude de ce dernier à une hybridation *sp*, favorable à la structure pyrochlore.

2. Les pyrochlores $Cd_{2-x}Bi_x(Sb_{2-x}Ti_x)O_7$. — L'étude du système $Cd_2Sb_2O_7$-$Bi_2Ti_2O_7$ a été effectuée à partir des mélanges d'oxydes CdO, Bi_2O_3, Sb_2O_3 et TiO_2, préchauffés à 620°C pendant 24 h à l'air, puis 850°C pendant quelques heures et portés finalement à 1 100°C pendant 4 à 12 h. Dans ces conditions, nous isolons une nouvelle solution solide de type pyrochlore cubique ($F d 3 m$) suivant la réaction

$$x/2\,Bi_2O_3+(2-x)\,CdO+x\,TiO_2+(1-x/2)\,Sb_2O_3+(1-x)\,O_2 \rightarrow Cd_{2-x}Bi_xSb_{2-x}Ti_xO_7.$$

Les composés obtenus se présentent sous la forme d'une poudre jaune bien cristallisée. Le domaine d'homogénéité de cette solution est assez détendu : $0{,}50 \leqslant x \leqslant 1{,}55$.

Les tentatives pour étendre cette solution solide à des teneurs plus riches en bismuth ($x > 1{,}55$) en opérant à différentes températures ont échoué. En revanche, des traitements thermiques à 900 puis 1 000°C, entrecoupés de broyages, ont permis d'étendre le domaine vers les teneurs riches en cadmium : $0{,}15 \leqslant x \leqslant 1{,}55$. Les phases obtenues pour les valeurs de x inférieures à 0,50 sont toutefois moins bien cristallisées.

Dans un but de vérification des hypothèses structurales, des calculs de facteurs de structure ont été effectués pour le pyrochlore CdBi (SbTi) O_7. Après affinement, portant sur 20 réflexions visibles, soit 28 $h\,k\,l$, le facteur R minimal calculé sur les intensités (Ri = 0,07) a été obtenu pour les positions atomiques suivantes :

$$\left.\begin{array}{ll}(\text{Cd, Bi}) \text{ en } 16(d); & \text{O en } 48\,(f)\quad (x=0{,}308)\\ (\text{Sb, Ti}) \text{ en } 16(c); & \text{O en } \ 8(b)\end{array}\right\} B_{global} = 1\,\text{Å}^2.$$

Le paramètre « a » de la maille cubique de ces pyrochlores croît de façon pratiquement linéaire lorsque x augmente (voir *fig.*).

La valeur extrapolée du paramètre correspondant à la forme pyrochlore de $Cd_2Sb_2O_7$, $a = 10{,}26$ Å est voisine de celle obtenue par Lucas (3) : $a = 10{,}27$ Å et pratiquement égale au paramètre équivalent caractérisant la forme wébérite orthorhombique. De même, l'extrapolation du paramtère « a » de $Bi_2Ti_2O_7$ conduit à une valeur ($a = 10{,}37$ Å) voisine de celle obtenue par Knop (5) : $a = 10{,}35_4$ Å.

Le comportement du bismuth dans ces composés est très voisin de celui observé par Knop (6) dans les pyrochlores $Y_{2-x}Bi_xTi_2O_7$ où le taux maximal de bismuth, $x = 1{,}50$ est très voisin de celui observé ici ($x = 1{,}55$). Les évolutions structurales des pyrochlores $Y_{2-x}Bi_xTi_2O_7$ et $Cd_{2-x}Bi_x(Sb_{2-x}Ti_x)O_7$ sont toutes deux compatibles avec les rayons des ions proposés par Shannon et Prewitt (7) mettant ainsi pour l'ion bismuth en coordinence 8 (1,11 Å) une taille supérieure à celle des ions cadmium (1,07 Å) et yttrium (1,02 Å) et pour l'ion Sb^{5+} une taille très voisine de celle de Ti^{4+}. En revanche, elles laissent penser que le rayon de l'ion bismuth (0,96 Å) dans l'échelle d'Arrhens est sous-estimé par rapport à ceux des ions cadmium et yttrium ($R_{Cd^{2+}} = 0{,}97$ Å; $R_{Y^{3+}} = 0{,}92$ Å).

Ces études sont étendues actuellement aux composés du calcium et du strontium afin de préciser l'influence des différents éléments sur les stabilités relatives des structures wébérite et pyrochlore.

(*) Séance du 1er juillet 1974.

(1) A. Byström, *Arkiv for Kemi, mineralogio geologi*, 18 A, n° 21, 1944.
(2) F. Brisse, D. T. Stewart, V. Seidl et O. Knop, *Can. J. Chem.*, 50, 1972, p. 3648.
(3) J. Y. Moisan, J. Pannetier et J. Lucas, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 403.
(4) M. Baccareda, *Gazz. Chim. Ital.*, 66, 1936, p. 539.
(5) O. Knop, Communication personnelle.
(6) O. Knop, F. Brisse et L. Castelliz, *Can. J. Chem.*, 47, 1969, p. 1971.
(7) R. D. Shannon et C. T. Prewitt, *Acta Cryst.*, B 25, 1969, p. 925.

Groupe de cristallographie et chimie du solide,
E. R. A. 305,
Laboratoire de Chimie minérale industrielle,
Université de Caen,
14000 *Caen.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de β-hydroxyamides* N, N-*disubstitués.* Note (*) de
Mlle **Thérèse Cuvigny**, MM. **Pierre Hullot**, **Marc Larchevêque** et **Henri Normant**, Membre de l'Académie.

Les amides N, N-disubstitués métallés en α par les « amidures de lithium activés » et condensés avec divers aldéhydes ou cétones conduisent aux β-hydroxyamides dans d'excellentes conditions.

La métallation en α des amides N, N-disubstitués par les « amidures de lithium activés », préparés *in situ* en milieu HMPT, nous a permis, après alcoylation, d'accéder dans de bonnes conditions à divers amides N, N-disubstitués, linéaires ou ramifiés [1].

La condensation des amides lithiés avec des aldéhydes, ou cétones, devait nous conduire aux β-hydroxyamides N, N-disubstitués. Nous avons également envisagé le cas de l'oxyde de propylène.

Des β-hydroxyamides ont déjà été obtenus par condensation directe d'amides N, N-disubstitués avec des cétones en présence de potasse [2]; cependant cette méthode, particulièrement simple, est limitée aux cétones non énolisables et à quelques amides. Le

TABLEAU I

Condensation d'aldéhydes avec divers amides α lithiés

N° essai	Amides α lithiés	Condensation [*t* (°C) durée (h)]	Aldéhyde	β-hydroxyamide	Rdt (%) p. i.
1...	$LiCH_2CONMe_2$	−60°↗ −40° 1 h	$CH_3CH=CHCHO$	$CH_3CH=CHCHOHCH_2CONMe_2$	69
2...	»	−60°↗ +20° 16 h	PhCHO	$PhCHOHCH_2CONMe_2$	68
3...	$EtCHLiCONMe_2$	+20° 0h 45	$(HCHO)_n$ (*)	$EtCHCONMe_2$ | CH_2OH	91
4...	»	−40°↗ −20° 1 h 30	CH_3CHO	$EtCHCONMe_2$ | $CHOH-CH_3$	76
5...	$EtCHLiCON(C_6H_5)(CH_3)$	+20° 0 h 45	$(HCHO)_n$ (*)	$EtCHCON(C_6H_5)(CH_3)$ | CH_2OH	69
6...	$Me_2CLiCONMe_2$	−60°↗ +20° 16 h	C_3H_7CHO	$Me_2CCONMe_2$ | $CHOH-C_3H_7$	68

(*) Polyoxyméthylène non dépolymérisé.
p. i. : produit isolé.

dérivé lithié du *s*-trithiane métalle bien les N, N-diméthyl acétamide et propionamide mais la réaction ultérieure avec un carbonylé ne s'effectue pas toujours de façon satisfaisante, surtout si celui-ci est énolisable ([3]).

D'autre part des γ-hydroxyamides ont été isolés par action des époxydes sur des amides N, N-disubstitués préalablement métallés par l'amidure de sodium dans l'ammoniac liquide. Les rendements sont moyens car il se forme, dans la plupart des cas, un glycol éther dû à une nouvelle condensation de l'époxyde sur l'hydroxyamide formé.

β-HYDROXYAMIDES. — La métallation des amides N, N-disubstitués, linéaires, ramifiés ou cycliques a été effectuée dans les conditions déjà décrites ([1]).

Le composé antagoniste est introduit à basse température (— 60 à — 40°), le milieu, initialement violet foncé, se décolore à la fin de l'addition.

$$RR^1CH{-}CON< \xrightarrow[\text{HMPT, Ph H}]{Et_2NH,\ Li} RR^1\overset{\ominus}{C}{=}C(O){-}N< \xrightarrow{>C=O} RR^1C(CON<)({-}\overset{|}{C}{-}OH)$$

Le tableau I résume quelques essais effectués avec les aldéhydes. Les rendements sont satisfaisants même si les amides sont encombrés (essai 6).

Nous n'avons pas observé de migration N → C du groupe phényle du N-méthyl N-phényl butyramide au cours de la métallation par nos amidures. Par contre, Crouse et Seebach notent une telle migration lorsqu'ils traitent le N-méthyl N-phényl acétamide par le dérivé lithié du *s*-trithiane.

Dans le tableau II sont consignés les résultats concernant les cétones. Les cétones même énolisables se condensent bien. Ainsi, la différence de comportement de la cyclohexanone avec $LiCH_2CONMe_2$ selon le procédé de métallation est remarquable : essai 1 : rendement 86 % mais rendement < 4 % si l'on utilise le dérivé lithié du *s*-trithiane ([3]).

$$Me_2\overset{\ominus}{C}CON Me_2 + CH_3{-}CH{-}CH_2\ (\text{époxyde}) \xrightarrow{H_2O} \underset{(A)\ 13\,\%}{CH_3CHOH\,CH_2\,C(Me_2)\,CONMe_2} +$$

(B) 66 % : lactone (γ-butyrolactone α,α-diméthyl, γ-méthyl : CH_3, CH_3, O, O, CH_3)

Les amides cycliques conduisent aux composés attendus dans de bonnes conditions (essais 7 et 8). Par contre, nous n'avons pas réussi à condenser la benzophénone sur le dérivé lithié du N-N, diméthyl isobutyramide très encombré (différence avec les essais 2 et 3).

TABLEAU II

Condensation de cétones avec divers amides α lithiés

N° essai	Amides α lithiés	Condensation	Cétone	β-hydroxyamide	Rdt % p.i.
1	$LiCH_2CONMe_2$	−60° ↗ +20° 16 h	=O	CH_2CONMe_2 OH	86
2	″	″	Ph_2CO	$Ph_2C{-}CH_2CONMe_2$ OH	93
3	$Me_2CHCHLiCONEt_2$	″	″	$Me_2CH{-}CH{-}CONEt_2$ Ph_2 C−OH	86
4	$Me_2CLiCONMe_2$	−50° ↗ +20° 10 h	CH_3COCH_3	$Me_2C\ CONMe_2$ $Me_2C{-}OH$	61
5	″	−60° ↗ −50° 1 h	$Me_2C{=}CHCOCH_3$	$Me_2C\ CON\ Me_2$ CH_3 C−OH $CH{=}CMe_2$	39
6	″	−50° ↗ +20° 16 h	Ph_2CO	—	0
7	Li =O N CH_3	−60° ↗ +20° 16 h	$PhCOCH_3$	Ph C CH_3 OH O N CH_3	64
8	Li =O $NSiMe_3$	−40° ↗ +10° 12 h	Ph_2CO	Ph Ph C OH =O NH	92

CONDENSATION DE L'OXYDE DE PROPYLÈNE. — Nous avons commencé l'étude de l'ouverture d'époxydes afin d'atteindre les γ-hydroxyamides et avons réalisé quelques essais avec l'oxyde de propylène et $Me_2CLiCONMe_2$.

A basse température (— 30°) il n'y a pas de réaction, à 0° on isole seulement 10 % d'hydroxyamide (A). A température ambiante, 16 h à 25°, on observe l'ouverture de l'époxyde mais il y a cyclisation spontanée du dérivé formé en lactone (B) et on obtient un mélange A + B où la lactone B domine. Un chauffage prolongé ne nous a pas permis de modifier sensiblement les proportions de A et B.

Cette étude est poursuivie avec divers amides et époxydes.

(*) Séance du 8 juillet 1974.

(1) TH. CUVIGNY, P. HULLOT, M. LARCHEVÊQUE et H. NORMANT, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 1105.

(2) W. CHODKIEWICZ, P. CADIOT et A. WILLEMART, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1958, p. 1586.

(3) D. N. CROUSE et D. SEEBACH, *Chem. Ber.*, 101, 1968, p. 3113.

(4) W. SUCROW, M. SLOPIANKA et D. WINKLER, *Chem. Ber.*, 105, 1972, p. 1621.

Laboratoire de Synthèse organique,
Équipe de Recherche,
associée au C. N. R. S.,
Université de Paris VI,
4, *place Jussieu,*
Tour 44-45,
75230 *Paris-Cedex* 05.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude des formes ouvertes de spiropyrannes benzothiazoliniques en RMN protonique par transformée de Fourier.* Note (*) de MM. **André Samat, Gérard Martin** et **Robert Guglielmetti**, présentée par M. Henri Normant.

La structure électronique des formes ouvertes de spiropyrannes benzothiazoliniques a pu être mise en évidence sur des composés dont les photomérocyanines sont hautement stabilisées de par leur structure, grâce à une étude en RMN protonique par transformée de Fourier, en utilisant un solvant tel que le DMSO d_6.

Jusqu'alors peu de résultats relatifs aux formes ouvertes de spiropyrannes hétérocycliques figuraient dans la littérature [(1) à (3)], la structure réelle de ces formes était mal connue; quelques données expérimentales qualitatives permettant d'attribuer aux formes ouvertes un caractère polaire avaient cependant été publiées [(3) à (5)]. La RMN par transformée de Fourier constitue une méthode d'investigation séduisante par suite de sa grande sensibilité.

La synthèse d'une série intéressante de spiropyrannes benzothiazoliniques photochromes substitués en position 3 par des groupements oxygénés [(6), (7)], nous a conduits à envisager une étude structurale par RMN sur les formes ouvertes :

forme fermée (F. F.) forme ouverte (F. O.)

RÉSULTATS. INTERPRÉTATIONS. — Nous avons repris les travaux de J. B. Flannery (3) dont les résultats nous étaient apparus surprenants. Nous sommes effectivement en désaccord total avec ses conclusions et les résultats récents d'auteurs russes (1) apportent une confirmation supplémentaire à notre interprétation (tableau I).

Les déplacements chimiques mesurés pour les spiropyrannes benzothiazoliniques et leurs formes ouvertes sont consignés dans le tableau II.

On peut constater une variation $\Delta\delta$ du déplacement chimique du groupement $(N-CH_3)$ vers les champs faibles de $1,15$ à $1,21.10^{-6}$ lorsqu'on passe de la *F. F.* à la *F. O.*; ce résultat indique logiquement une déficience électronique sur la partie azaaromatique. Les déplacements chimiques observés pour ce groupement ($4,12$ à $4,42.10^{-6}$) comparés à ceux observés dans le cas des sels quaternaires de benzothiazolium homologues

$$\left\{4,16 < \delta\left(\overset{\oplus}{\rangle N}-CH_3\right) < 4,35.10^{-6}\ (\text{DMSO}\ d_6)\right\}$$

permettent de prévoir une perte de charge électronique importante au niveau de l'atome d'azote. Mais il faut remarquer également qu'on assiste à un déplacement vers les champs

TABLEAU I

Composé étudié	$\delta\,(10)^{-6}$	Réf. (3)	Nos résultats	Réf. (1) (*)
		Solvant CD_3OD	CD_3OD	$CDCl_3$
		δ 1,15 (3 H)	1,18 (3 H)	1,21 (3 H)
		δ 1,25 (3 H)	1,28 (3 H)	1,29 (3 H)
		δ 1,22 ? (6 H)	1,83 (6 H)	1,80 (6 H)

Nos observations et celles des auteurs russes qui ont étudié une structure indolinique comparable (*) sont beaucoup plus compatibles avec la structure de la forme ouverte.

faibles des signaux des protons aromatiques du noyau benzothiazole et du proton éthylénique H_4; ceci indique un déplacement des électrons π vers le site électrophile. Nous ne pouvons actuellement retirer des enseignements précis de la variation importante de déplacement chimique des hydrogènes H_5 et H_7; dans le cas du spiropyranne **1**, on note par exemple :

$$\left.\begin{array}{l}\delta H_5 = 7{,}81.10^{-6}\\ \delta H_7 = 7{,}59.10^{-6}\end{array}\right\} \mathbf{1}\,(\text{F.F.}), \qquad \left.\begin{array}{l}\delta H_5 = 8{,}70.10^{-6}\\ \delta H_7 = 7{,}24.10^{-6}\end{array}\right\} \mathbf{1'}\,(\text{F.O.}),$$

On peut tenter une interprétation en comparant ces déplacements chimiques à ceux du nitro-5 méthoxy-3 hydroxy-2 benzaldéhyde et de son sel de sodium. L'hydrogène H_7 est déplacé vers les champs forts, mais H_5 est fortement déblindé. Nous ne pouvons pour l'instant, préciser si cet effet provient uniquement d'une modification de répartition de la charge électronique ou s'il est dû en partie à une modification de l'environnement stéréoélectronique en passant de la F. F. à la F. O.

Une étude de RMN du ^{13}C sur ces composés actuellement en cours nous permettra sans doute de résoudre ce problème et apportera des renseignements plus précis sur la répartition électronique dans la molécule ouverte.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — Les enregistrements ont été effectués au moyen d'un spectromètre « Varian » XL 100-12 équipé d'un calculateur 620 F-8 K, par accumulation en transformée de Fourier. Temps et délai d'acquisition 2 et 1 s; nombre moyen d'accumulations : 200. Le solvant de choix pour les photomérocyanines s'est avéré être le DMSO d_6 car il contribue à stabiliser la F. O. en solution.

Les photomérocyanines **1'** à **5'** ont été obtenues par photoprécipitation de solutions toluéniques saturées de spiropyrannes, puis lavage à l'acétone pour éliminer la forme fermée rémanente, et séchage sous vide. La lampe de photolyse est une « Philips » SP 500.

TABLEAU II

Spectrométrie de RMN des spiropyrannes benzothiazoliniques (F. F.) et des photomérocyanines correspondantes (F. O.)
Déplacement chimique δ (10^{-6})/TMS. Constante de couplage J en hertz, D = doublet, M = multiplet.]
Les autres déplacements chimiques indiqués correspondent à des singulets.

Substituant X		N° du composé	$N-CH_3$ 3′	OCH_3 8	Substituant X_3	H_4	H_5 et H_7	Aromatiques
$-OCH_3$	F. F.	**1**	3,02	3,82	3,80	6,42	D 7,59 (J = 2,5) D 7,81 (J = 2,5)	M 6,80 M 7,16
	F. O.	**1′**	4,33	3,62	3,84	7,84	D 7,24 (J = 2,5) D 8,70 (J = 2,5)	M 7,70 à 8,44
$-O-C_6H_5$	F. F.	**2**	3,23	3,84	M 6,74 à 7,65	6,20	D 7,64 (J = 2,5) D 7,85 (J = 2,5)	M 6,74 à 7,65
	F. O.	**2′**	4,40	3,70	M 7,05 à 8,40	7,25 ou 8,32 ?	D 7,16 (J = 2,5) D 8,48 (J = 2,5)	M 7,05 à 8,40
$-O-C_6H_4-NO_2$	F. F.	**3**	3,20	3,84	D 7,54 (J = 9) D 8,34 (J = 9)	6,64	D 7,68 (J = 2,5) D 7,86 (J = 2,5)	M 6,86 M 7,20
	F. O.	**3′**	4,38	3,68	D 7,50 (J = 9) D 8,26 (J = 9)	8,22 ?	D 7,12 (J = 2,5) D 8,40 (J = 2,5)	M 7,05 à 8,24
$-O-C_6H_4-OCH_3$	F. F.	**4**	3,22	3,82	OCH_3 3,78 D 7,0 (J = 9) D 7,17 (J = 9)	6,09	D 7,62 (J = 2,5) D 7,81 (J = 2,5)	M 6,80 à 8,40
	F. O.	**4′**	4,38	3,70	OCH_3 3,70 D 6,90 (J = 9) D 7,15 (J = 9)	8,27 ?	D 8,52 (J = 2,5) D dans aromatiques	M 6,80 à 8,40
$-O-C_{10}H_7$	F. F.	**5**	3,27	3,82	M 6,76 à 8,14	6,23	D 7,62 (J = 2,5) D 7,81 (J = 2,5)	M 6,76 à 8,14
	F. O.	**5′**	4,42	3,67	M 7,22 à 8,44	7,60 ou 8,40 ?	D 7,11 (J = 2,5) D 8,51 (J = 2,5)	M 7,22 à 8,44
$-H$ Mérocyanine permanente	F. O.	**6′**	4,12	3,72	non attribués (aromatiques)		D 7,20 (J = 2,5) D dans aromatiques	M 8,0 à 8,34

Pour la photomérocyanine **1'**, nous observons uniquement les signaux dus à la forme ouverte pure. Dans le DMSO d_6, la photomérocyanine est stable pendant quelques heures, dans les autres cas, nous observons conjointement les signaux relatifs à la forme fermée et à la forme ouverte, pour des raisons probablement d'ordre cinétique.

D'autre part, nous avons vérifié que par décoloration thermique des solutions de photomérocyanines, nous retrouvions les spectres RMN relatifs à la forme fermée sans noter l'apparition de produits de dégradation.

M. Berry nous a apporté sa collaboration technique dans l'enregistrement des spectres de RMN.

(*) Séance du 8 juillet 1974.

(1) K. G. Dzhaparidze, Y. Ya. Pavlenishvili, V. G. Tsitsishvili et D. P. Maisuradze, *Bull. Acad. Sci. Georgian S. S. R.*, 70, (2), 1973, p. 349.

(2) R. C. Bertelson dans *Photochromism*, Édit. G. H. Brown, J. Wiley et Sons, 1971.

(3) J. B. Flannery, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 5660.

(4) O. Chaude, *Cahiers de Physique*, 51, 1954, p. 22.

(5) R. Guglielmetti, G. Vernin et J. Metzger, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 2713.

(6) A. Samat, R. Guglielmetti et J. Metzger, *Helv. Chim. Acta*, 55, (5), 1972, p. 1782.

(7) A. Samat, J. Metzger, F. Mentienne, F. Garnier, J. E. Dubois et R. Guglielmetti, *J. Phys. Chem.*, 76, (24), 1972, p. 3554.

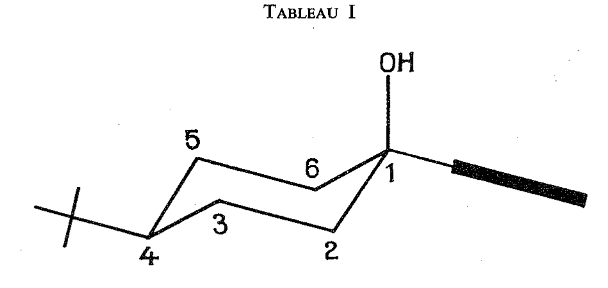
A. S. et R. G. :
Laboratoire de Synthèse organique,
Université de Bretagne occidentale,
6, *avenue Le Gorgeu,*
29283 *Brest-Cedex;*
G. M. :
Laboratoire de Chimie organique physique,
E. R. A. 315,
Université de Nantes,
38, *boulevard Michelet,*
44 *Nantes.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Interaction entre le noyau benzénique et le tris (dipivalo-méthanato) europium III.* Note (*) de MM. **Jean-Marie Gazagne**, **Jean-Marc Kamenka** et **Patrick Geneste**, transmise par M. Max Mousseron.

L'étude des *t*-butyl-4 phényl-1 cyclohexanols isomères en présence de Eu $(DPM)_3$ montre que le comportement des différents protons peut dépendre non seulement de leur distance par rapport au métal, mais également de leur position spatiale par rapport au noyau aromatique.

Granger et coll. [1] ont noté, dans une étude d'α-monobenzylcyclohexanols que, dans certains cas, les protons aromatiques méta et para, par rapport à la liaison $Ph—CH_2$–, ne subissaient aucune influence de la part de l'agent de déplacement. De même, Bhacca et Wander [2] ont observé un effet semblable pour le *cis* *t*-butyl-4 phényl-1 cyclohexanol [3], alors que dans l'isomère *trans* les protons méta et para, par rapport à la liaison Ph—cyclohexane, ont un comportement normal. Cet effet de « masque », difficilement attribuable

TABLEAU I



cis

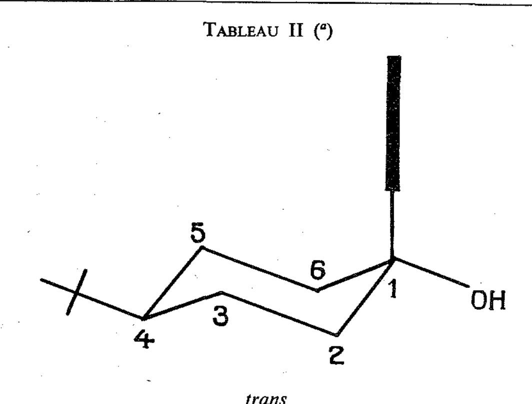
Protons	Δδ (10^{-6})	$\bar{R}$ (Å)	R (Å)
t-butyle	0,7	5,60 [a]	7,1 [c]
H_o	5,40	3,36	4,74
H_m	~ 0	5,30	6,26
H_p	~ 0	6,04	6,90
$H_{2,6e}$	14	2,65 [a]	4,4 [b]
$H_{2,6a}$	18	3,33 [a]	5,4 [b]
$H_{3,5e}$	12,7	3,92	5,6 [b]
$H_{3,5a}$	14,7	2,65 [a]	4,1 [b]
H_4	6,5	4,25 [a]	6,3 [b]

[a] Réf. [5].
[b] Réf. [6].
[c] Calculé à partir des résultats de la référence [6].

au seul facteur angulaire [2] peut trouver son origine dans une interaction métal-électrons π, dans une modification de la symétrie du complexe telle que décrite par la formule de Mc Connell-Robertson [4] ou encore dans une déformation angulaire de la molécule en raison de l'encombrement de l'agent paramagnétique.

Pour notre part, au cours d'une étude des phényl-1 cyclohexanols en présence de Eu $(DPM)_3$, nous nous sommes rendus compte de certaines autres anomalies concernant

TABLEAU II ([a])



trans

Protons	$\Delta\delta$ (10^{-6})	$\bar{R}$ (Å)	R (Å)
t-butyle..........	1,6	6,73 ([b])	8,7 ([c])
H_0...............	10,4	3,36	4,38
H_m...............	4,3	5,30	5,51
H_p...............	3,0	6,04	6,00

([a]) Le système cyclohexanique n'est pas résolu dans la zone des concentrations utilisées.
([b]) et ([c]) *voir* tableau I.

cette fois la partie cyclohexanique des molécules. Dans les tableaux I et II nous avons fait figurer les valeurs $\Delta\delta = \delta_{R_p=1} - \delta_{R_p=0}$ qui ne sont autres que les pentes des droites $\delta = f(R_p)$ $(R_p = I/_{no}S_0)$, les valeurs $\bar{R}$ = distance oxygène-proton et R = distance métal-proton. Les différentes distances ont été tirées des valeurs données pour les *t*-butyl-4 cyclohexanols par les auteurs [([5]), ([6])] ou déterminées à partir des modèles moléculaires. Dans la mesure des distances des protons aromatiques à l'oxygène ou à l'europium, il a été supposé que, du fait de l'encombrement de l'agent de déplacement, le groupe phényle avait une disposition conformationnelle coplanaire avec le système cyclohexanique dans l'isomère *cis* et perpendiculaire avec l'isomère *trans* comme c'est le cas généralement ([7]). Cette hypothèse permet une interprétation convenable des résultats.

Un fait apparaît nettement à la lecture des tableaux, le *t*-butyle *trans* apparemment le plus éloigné subit un effet déblindant plus important que le *t*-butyle *cis*. Par ailleurs, si on fait, comme Demarco ([5]), le graphique $\text{Log}\,\Delta\delta = f(\text{Log}\,\bar{R})$ pour tous les protons des tableaux I et II sauf les aromatiques, on ne trouve pas une droite convenable ce qui confirme un calcul de moindres carrés qui donne une corrélation de 0,863. On note cependant que 4 points sont susceptibles de s'aligner ce que confirme le calcul (équation 1, tableau III). La corrélation est meilleure en prenant les valeurs R (équation 2). Si on applique le même traitement aux trois points restants et aux trois protons aromatiques de la molécule *trans* on obtient les équations 3 et 4. On note que les protons répondant à l'équation 2 sont $H_{2,6a}$, $H_{3,5e}$, H_{4a} et *t*-butyle *trans*, les protons répondant à l'équation 3 sont $H_{2,6e}$, $H_{3,5a}$ et *t*-butyle *cis*; autrement dit, les protons répondant à l'équation 2 sont ceux situés dans le cône de blindage du phényle, ceux répondant à l'équation 3 sont situés dans le cône de déblindage. Pour ce qui est des protons aromatiques, seuls ceux du phényle axial obéissent à une relation linéaire (équation 4). Les pentes des

droites obtenues sont notablement supérieures à — 3 même en ayant utilisé les valeurs R constituant vraisemblablement une meilleure approximation que les valeurs $\bar{R}$.

Il y a donc un effet angulaire, négligé dans ce genre d'étude ([8]), qui semble ici important. Le problème qui se pose est de savoir par rapport à quel axe magnétique mesurer l'angle θ qui d'après la formule de Mc Connell-Robertson doit avoir des valeurs $\theta < 55^\circ$ ou $\theta > 125^\circ$

TABLEAU III

Équation 1 :	$\Delta\delta = -3,50 \text{ Log } \bar{R} + 7,13$,	c ([a]) = 0,988
Équation 2 :	$\Delta\delta = -4,90 \text{ Log } R + 11,02$,	c = 0,994
Équation 3 :	$\Delta\delta = -5,80 \text{ Log } R + 11,04$,	c = 0,994
Équation 4 :	$\Delta\delta = -3,92 \text{ Log } R + 8,15$,	c = 0,999

([a]) Coefficient de corrélation.

pour obtenir des glissements chimiques vers les champs faibles. En prenant l'axe magnétique dans l'alignement O-Eu, on trouve que pour le phényle équatorial, H_m et H_p sont pratiquement tous les deux dans la zone de blindage ([2]) de Eu $(DPM)_3$ et qu'il en est de même pour le phényle en axial, ce que l'expérience ne reflète pas. Il en résulte qu'on ne connaît pas le, ou les axes magnétiques du complexe.

En conclusion, la proximité d'un groupe phényle et de l'agent de déplacement Eu $(DPM)_3$ entraîne une forte perturbation des effets magnétiques apportés normalement par le sel de lanthanide seul. En première approximation, pour les protons non aromatiques, une distinction peut être faite : les protons situés dans le plan du phényle sont les moins déplacés. Il est intéressant de noter que les effets sont de toute façon nettement moins intenses que dans le cas des *t*-butyl-4 cyclohexanols ([5]).

Les résultats partiels présentés ici ont permis pour le moment de vérifier la stéréochimie *cis* ou *trans* des méthyl-4 phényl-1 cyclohexanols à partir du Δδ des méthyles et de la distance R; il est cependant nécessaire de poursuivre l'étude sur des molécules plus rigides.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. – Les mesures ont été effectuées dans le deutériochloroforme avec le tétraméthylsilane comme référence interne, sur appareils « Varian » A 60 et H. A. 100. Eu $(DPM)_3$ a été sublimé avant utilisation; les mesures ont été effectuées dans un domaine $0 < R_p < 0,25$ pour demeurer dans la zone de variation linéaire $\delta = f(R_p)$ ([9]).

(*) Séance du 8 juillet 1974.

([1]) P. GRANET, M. M. CLAVDON et J. F. GUINET, *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 4167.
([2]) N. S. BHACCA et J. P. WANDER, *Chem. Comm.*, D, 1971, p. 1505.
([3]) *cis* et *trans* se rapporte à la disposition relative du groupe hydroxyle et du substituant *t*-butyle.
([4]) H. M. MC CONNELL et R. E. ROBERTSON, *J. Chem. Phys.*, 29, 1958, p. 1361.
([5]) P. V. DEMARCO, T. K. ELZEY, R. B. LEWIS et E. WENKERT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 1970, p. 5734.
([6]) P. V. DEMARCO, B. J. CERIMELE, R. W. CRANE et A. L. THAKKAR, *Tetrahedron Letters*, 1972, p. 1095.
([7]) E. W. GARBISCH et D. B. PATTERSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 3228.
([8]) J. GOODISMAN et R. S. MATTHEWS, *Chem. Comm.*, 1972, p. 127.
([9]) W. W. HORROCKS Jr. et J. P. SIPPE III, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93, 1971, p. 6800.

Laboratoire de Chimie organique,
Physique appliquée L. A. 30,
E. N. S. C. M.,
8, *rue École Normale,*
34075 *Montpellier-Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *L'éther dichloro-1.1 méthylique, agent de chloruration des esters siliciés d'acides sulfoniques. Application à la synthèse de chlorures de sulfonyle et de sulfonamides α-acétyléniques et α-alléniques.* Note (*) de M. **Paul Bourgeois**[1], transmise par M. Raymond Calas.

L'éther dichloro-1.1 méthylique permet en une seule étape de passer des esters siliciés d'acides sulfoniques (obtenus facilement par sulfonation de tétraorganosilanes) aux chlorures de sulfonyle correspondants. Nous avons pu ainsi synthétiser, avec de bons rendements, des chlorures de sulfonyle α-acétyléniques ou α-alléniques.

La sulfonation des dérivés organosiliciés constitue une excellente voie d'accès aux esters siliciés d'acides sulfoniques. La réaction peut être représentée par l'équation ci-après :

$$R-SiR'_3 \xrightarrow{\text{« agent de sulfonation »}} R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{\underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{S}}-O-SiR'_3$$

« Agents de sulfonation » : SO_3 [(2), (3)]; $ClSO_3SiMe_3$ (4); « dioxanne, SO_3 » (5), R = R' = alkyl; R' = alkyl, R = aryl [(2), (4)], vinyl (4), éthynyl (5), allényl (6) ou cyclanyl (3).

Les sulfonates siliciés sont généralement distillables ou cristallisables et peuvent être isolés à l'état pur avec des rendements variant entre 60 et 95 %.

Par hydrolyse, ils conduisent aux acides sulfoniques correspondants à partir desquels on peut accéder aux sels et aux chlorures de sulfonyle. Cependant ces acides sont quelquefois difficiles à isoler ou sont instables; aussi avons nous envisagé d'étudier diverses réactions permettant de passer directement des sulfonates siliciés aux chlorures de sulfonyle qui sont à la base de la synthèse de divers autres composés : esters, sulfonamides, etc.

Les agents chlorurants généralement utilisés dans le cas des acides sulfoniques : PCl_5, $SOCl_2$ sont sans action sur les sulfonates siliciés. $ClSO_3H$, de même que $ClSO_3SiMe_3$ ne conduisent pas, non plus, à des résultats significatifs [moins de 5 % de chloruration avec le deuxième réactif qui pourtant permet d'obtenir très facilement les chlorures d'acides à partir des esters siliciés d'acides carboxyliques (7)].

L'éther dichloro-1.1 méthylique (I) a été récemment utilisé avec succès pour réaliser la chloruration des acides sulfoniques ou de leurs sels alcalins (8). Nous l'avons fait réagir sur les esters siliciés d'acides sulfoniques et obtenu les chlorures de sulfonyle correspondants.

Ainsi par chauffage à 70-75° de quantités stœchiométriques de (I) et de méthanesulfonate de triméthylsilyle, nous obtenons le chlorure de méthanesulfonyle avec un rendement de 68 %,

$$Me-SO_3SiMe_3+Cl_2CHOMe \xrightarrow{60\text{-}65°} Me-SO_2Cl+Me_3SiCl+HCOOMe$$

Avec divers sulfonates siliciés la réaction est du même type. Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

TABLEAU

Sulfonate silicié	Chlorure de sulfonyle	Rdt (%)	Chlorosilane	Rdt (%)
$MeSO_3SiMe_3$ ([a])	$MeSO_2Cl$	68	Me_3SiCl	90
$CH_2{=}CHSO_3SiMe_3$ ([b])	$CH_2{=}CHSO_2Cl$	70	Me_3SiCl	95
$Me_3SiC{\equiv}CSO_3SiMe_3$ ([b])	$Me_3SiC{\equiv}CSO_2Cl$	70	Me_3SiCl	95
$CH_2{=}C{=}C(SiMe_3)(SO_3SiMe_3)$ ([b])	$CH_2{=}C{=}C(SiMe_3)(SO_2Cl)$	60	Me_3SiCl	90
$p\text{-}MeC_6H_4SO_3SiMe_2(CH_2)_2CH{=}CH_2$ ([c])	$p\text{-}MeC_6H_4SO_2Cl$	80	$CH_2{=}CH(CH_2)_2SiMe_2Cl$	60
$m\text{-}C_6H_4(SO_3SiMe_3)_2$ ([d])	$m\text{-}C_6H_4(SO_2Cl)_2$	75	Me_3SiCl	95
(pyrrolidino) $N{-}SO_3SiMe_3$ ([e])	(pyrrolidino) $N{-}SO_2Cl$	60	Me_3SiCl	94
$Me_2N{-}SO_3SiMe_3$ ([e])	Me_2NSO_2Cl	63	Me_3SiCl	96

([a]) Obtenu par action de Me_3SiCl sur $MeSO_3H$. ([b]) préprarés avec des rendements quasi quantitatifs en faisant réagir $ClSO_3SiMe_3$ respectivement sur $CH_2{=}CHSiMe_3$, (4), $Me_3SiC{\equiv}CSiMe_3$ (5) et $Me_3SiCH_2C{\equiv}CSiMe_3$ (6). ([c]) obtenu par action de $p\text{-}MeC_6H_4SO_3H$ sur le diméthyl-1.1 silacyclopentène-3 (9). ([d]) Sulfonation de $m\text{-}C_6H_4(SiMe_3)_2$. ([e]) Synthétisés à partir de $ClSO_3SiMe_3$ et l'amine secondaire.

Certains des chlorures de sulfonyle étaient connus. Les caractéristiques que nous avons trouvées sont en accord avec celles données par la littérature.

Le chlorure de triméthylsilylacétylènesulfonyle (II) constitue un des rares exemples de chlorure de sulfonyle α-acétylénique [(10), (11)]. Nous l'avons obtenu également en aisant réagir PCl_5 sur l'acide (Rdt 40 %),

$$Me_3SiC{\equiv}CSO_3H\,2\,H_2O \xrightarrow{PCl_5} \underset{\text{(II)}}{Me_3SiC{\equiv}CSO_2Cl}$$

Ce composé a été caractérisé par infrarouge et RMN; en le faisant réagir avec l'ammoniac, les amines primaires ou secondaires, nous n'avons pas isolé de produits définis (on note seulement la scission du groupe $SiMe_3$ et la disparition de la triple liaison).

Cependant en traitant (II) par l'hexaméthyldisilazane nous obtenons un sulfonamide N-silicié qui, par hydrolyse, a conduit au sulfonamide correspondant (Rdt 40 %)

$$Me_3SiC{\equiv}CSO_2Cl \xrightarrow[-Me_3SiCl]{(Me_3Si)_2NH} Me_3SiC{\equiv}CSO_2NHSiMe_3 \xrightarrow{H_2O} Me_3SiC{\equiv}CSO_2NH_2$$

A notre connaissance il s'agit du premier exemple de sulfonamide α-acétylénique.

Le chlorure de triméthylsilyl-1 propadiène sulfonyle (III) est aussi un dérivé nouveau; l'acide correspondant étant très instable, seule la méthode utilisant Cl_2CHOMe a permis sa synthèse.

Comme le dérivé acétylénique, il réagit avec l'hexaméthyldisilazane pour conduire au sulfonamide α-allénique. A notre connaissance aucun dérivé de ce type n'avait été décrit,

$$\underset{\text{(III)}}{CH_2=C=C\begin{matrix}SiMe_3\\SO_2Cl\end{matrix}} \xrightarrow[-Me_3SiCl]{(Me_3Si)_2NH} CH_2=C=C\begin{matrix}SiMe_3\\SO_2NHSiMe_3\end{matrix}$$

$$\xrightarrow{H_2O} CH_2=C=C\begin{matrix}SiMe_3\\SO_2NH_2\end{matrix} \text{(Rdt 35 \%)}$$

Outre la synthèse des chlorures de sulfonyle, les réactions entre l'éther dichloro-1.1 méthylique et les sulfonates siliciés peuvent être utilisées pour préparer des organochlorosilanes. Citons par exemple l'obtention du butène-4 diméthyl-1.1 chlorosilane [9] à partir du tosylate correspondant.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — 1. *Réaction de chloruration.* — Le sulfonate silicié est ajouté graduellement à Cl_2CHOMe maintenu à 70°; HCO_2Me ($É_{760}$ 32°) et Me_3SiCl ($É_{760}$ 57°) sont éliminés par distillation dès leur formation; au bout de 2 h on obtient les quantités quasi théoriques de ces deux composés. Le liquide résiduel est dissous dans CCl_4 et lavé à l'eau glacée. Après séchage et évaporation du solvant, le chlorure de sulfonyle est isolé par distillation.

2. *Préparation des sulfonamides.* — Le chlorure de sulfonyle et un excès de $(Me_3Si)_2NH$ (deux fois la quantité stœchiométrique) sont chauffés au bain-marie (50°) pendant 2 h. Me_3SiCl formé et l'hexaméthyldisilazane en excès sont évaporés et le résidu versé dans l'eau glacée, acide. Il se forme un solide qui est essoré, séché et cristallisé dans le cyclohexane.

3. *Caractéristiques des produits nouveaux.* — $Me_3SiC\equiv CSO_2Cl$: $É_3$ 85°; n_D^{20} 1,4663; d_4^{20} 1,14; $\nu_{C\equiv C}$ 2 132 cm^{-1}; RMN: 0,37.10^{-6} ($SiMe_3$). *Analyse :* calc. %, $C_5H_9ClO_2SSi$; C 30,53; H 4,58; Si 14,25; S 16,28; tr. % : C 30,35; H 4,58; Si 14,42; S 15,75.

$Me_3SiC\equiv CSO_2NH_2$: F 98° (C_6H_{12}); $\nu_{C\equiv C}$ 2 120 cm^{-1}. RMN : 0,27.10^{-6} ($SiMe_3$), 5,52.10^{-6} (NH_2).

Analyse : calc. %, $C_5H_{11}NO_2SSi$: C 33,89; H 6,21; Si 15,81; S 18,08; tr. %, C 34,12; H 6,77; Si 15,32; S 18,11.

$CH_2=C=C\begin{matrix}SiMe_3\\SO_2NH_2\end{matrix}$, F 74° ($C_6H_{12}$); $\nu_{C=C=C}$ 1 835 et 1 865 cm^{-1}.

RMN : 0,30.10^{-6} ($SiMe_3$) ; 5,08.10^{-6} (CH_2) ; 5,20.10^{-6} (NH_2). *Analyse :* calc. % $C_6H_{13}NO_2SSi$: C 37,69; H 6,81; Si 14,65; S 16,75; tr. %: C 37,84; H 6,65; Si 14,01; S 16,70.

CONCLUSION. — Au moyen de l'éther dichloro-1.1 méthylique, nous avons réalisé la chloruration de divers esters siliciés d'acides sulfoniques (composés facilement accessibles par voie organosilicique). Ainsi nous avons pu synthétiser des chlorures de sulfonyle α-acétylénique et α-allénique et leur sulfonamide qui, jusqu'ici, n'avaient pu être préparés

avec de bons rendements. L'éther dichloro-1, 1-méthylique permet en outre d'obtenir, avec d'excellents rendements, des chlorosilanes à partir des sulfonates siliciés, des siloxanes ([9]) et vraisemblablement à partir des alcoxy et phénoxysilanes.

(*) Séance du 15 juillet 1974.

([1]) Groupe de Recherche de M. le Professeur R. Calas, avec la collaboration technique de Mme Jacqueline Gerval.

([2]) R. W. Bott, C. Eaborn et T. Hashimoto, *J. Organometal. Chem.*, 3, 1965, p. 442; H. Schmidbaur, L. Sechser et M. Schmidt, *J. Organometal. Chem.*, 15, 1968, p. 77.

([3]) J. Dubac et P. Mazerolles, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 3608.

([4]) R. Calas, P. Bourgeois et N. Duffaut, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 243.

([5]) R. Calas et P. Bourgeois, *J. Organometal. Chem.*, 22, 1970, p. 89.

([6]) P. Bourgeois et G. Merault, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 714.

([7]) N. Duffaut, P. Bourgeois et R. Calas, 3e *Symposium de Chimie organométallique*, Munich, Août 1967.

([8]) A. Rieche et H. Gross, *Chem. Ber.*, 92, 1959, p. 83.

([9]) R. Calas, P. Bourgeois, J. Dunogues, F. Pisciotti et B. Arreguy, *Bull. Soc. chim. Fr.*, (sous presse).

([10]) L. A. Carpino et R. H. Rynbrandt, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 5682.

([11]) B. M. Gladshtein et L. Z. Soborovskii, *Zh. Obshch. Khim.*, 30, 1960, p. 1574.

Laboratoire de Chimie organique
et Laboratoire de Chimie
des Composés organiques du Silicium et de l'Étain,
associé au C. N. R. S. (n° 35),
Université de Bordeaux I,
33405 *Talence.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactivité des anions des β méthallyl-p tolyl sulfone et sulfoxyde. Influence de l'iodure de cuivre sur la réactivité et la régio-sélectivité.* Note (*) de M. **Karim Koosha** et Mlle **Marie-Louise Capmau**, présentée par M. Henri Normant.

Les anions lithiens des β méthallyl sulfone et sulfoxyde réagissent de préférence en α du groupe sulfuré avec les halogénures d'alcoyle. Une modification du site d'attaque et de la réactivité est observée pour ces anions avec les dérivés carbonylés α, β-insaturés. L'iodure de cuivre provoque une modification de la régio-sélectivité de l'anion de la sulfone vis-à-vis du bromure d'allyle.

Les sulfures ([1]), sulfoxydes ([2]) et sulfones ([3]) allyliques suscitent depuis ces dernières années un grand intérêt en synthèse organique.

Ces structures sont accessibles dans quelques cas à partir de dérivés halogénés allyliques, et de thiolates et sulfinates alcalins ([3]). Les sulfones et sulfoxydes peuvent également être synthétisés à partir des dérivés alléniques correspondants par addition de dialkyl cuprates ([4]) selon le schéma ci-dessous :

$$\underset{\mathbf{1}}{(R_1)(R_2)C{=}C{=}C(R_3)S(O)_nAr} \xrightarrow[H_2O,\ NH_4Cl]{[R_2Cu]Li} \underset{\mathbf{2}}{(R_1)(R_2)C{=}C(R){-}CH(R_3){-}S(O)_nAr}$$

Pour l'étude du mécanisme de cette réaction nous avons été amenés à comparer les réactions des anions lithiens des composés **2** ($R_1 = R_2 = R_3 = H$, $R = CH_3$, $n = 1$ et 2) avec différents électrophiles, en présence ou en absence d'iodure cuivreux.

Dans le tableau sont rassemblés les principaux résultats.

Les résultats reportés dans le tableau permettent de mettre en évidence quelques faits intéressants. On constate une grande régio-sélectivité en faveur de la position en α du groupe sulfonyle; cette position d'attaque n'est pratiquement pas modifiée pour les divers électrophiles choisis. Pour le sulfoxyde par contre, la réaction a lieu sur le carbone en α ou sur le carbone en γ selon l'électrophile utilisé, les dérivés halogénés réagissant de préférence en α ([2]) les dérivés carbonylés en γ. Pour ces derniers une différence supplémentaire apparaît entre sulfone et sulfoxyde vis-à-vis de la chalcone : L'anion de la sulfone s'additionne en 1.4, celui du sulfoxyde en 1.2.

Dans les deux cas, des carbanions allyliques sont formés, et il est vraisemblable que le groupe sulfone et sulfoxyde agissent différemment sur la répartition de la charge négative sur le squelette carboné. Les résultats obtenus avec la chalcone parleraient en faveur d'une densité de charge plus élevée sur le carbone γ dans le carbanion allylique du sulfoxyde que dans celui de la sulfone; ce carbanion possèderait de plus un caractère plus « dur ».

Il est généralement admis que l'adjonction d'un sel cuivreux à un anion lithien conduit à la formation d'un dérivé cuivreux [([1]), ([5])].

Ainsi l'adjonction d'une mole d'iodure de cuivre à 1 mole d'anion lithien de **2** ($n = 1$ ou $n = 2$) fournit un organométallique qui possède des propriétés différentes de celles du lithien d'origine. Cette différence est particulièrement nette dans le cas de la sulfone;

TABLEAU

$$\overset{\gamma}{CH_2}=\overset{\beta}{\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}}-\overset{\alpha}{CH_2}-S(O)_n-Ar$$

2

$$\xrightarrow[(2)\,E]{(1)\,AM} \underset{\mathbf{3}}{CH_2=\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}-\underset{\displaystyle E'}{\underset{|}{CH}}-S(O)_nAr} + \underset{\mathbf{4}}{E'CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}=CHS(O)_nAr}$$

E	n	AM	Solvant	E' ([a])	Rdt ([b])	3 (%)	4 (%)
CH_3I	2	BuLi ([c])	THF	CH_3	80	100	–
	2	BuLi	éther/TMEDA	CH_3	75	100	–
	2	BuLi ([d])	THF	CH_3	70	100	–
	1	BuLi	THF	CH_3	98	100	–
	1	BuLi ([d])	THF	CH_3	60	100	–
$BrCH_2-CH=CH_2$	2	BuLi	THF	$-CH_2-CH=CH_2$	89	100	–
	2	BuLi ([d])	THF	»	90	10	90
	1	BuLi	THF	»	40	100	–
	1	BuLi ([d])	THF	»	20	100	
$C_6H_5-C\equiv C-\underset{\displaystyle Br}{\underset{\vert}{CH}}-CH_3$	2	BuLi	THF	$C_6H_5C\equiv C-\underset{\vert}{CH}-CH_3$	50	100	–
	2	BuLi ([d])	THF	»	0	0	–
$C_6H_5-CH=CH-COC_6H_5$	2	BuLi ([e])	THF	$C_6H_5-\underset{\vert}{CH}-CH_2-COC_6H_5$	80	100	–
	1	BuLi	THF	$C_6H_5-CH=CH-\overset{\vert}{\underset{\displaystyle OH}{\underset{\vert}{C}}}-C_6H_5$	20	–	100
C_6H_5-CHO	2	BuLi	THF	$C_6H_5-\underset{\vert}{CH}-OH$	90	100 ([f])	–
	1	BuLi	THF	$C_6H_5-\overset{\vert}{\underset{\vert}{CH}}-OH$	36	–	100

([a]) Tous les composés mentionnés dans ce tableau ont été caractérisés par leur spectre de résonance magnétique nucléaire et seront décrits dans un mémoire futur.

([b]) Les produits ont été séparés par chromatographie préparative sur couche mince, les rendements sont évalués par rapport au substrat allylique.

([c]) Le butyllithium utilisé est la solution commerciale dans l'hexane 1,6 N. Les réactions ayant été réalisées sur 2/1 000 de moles, l'hexane ne représente approximativement que 1/10 de la quantité du solvant mentionné.

([d]) Expérience réalisée en présence d'une quantité équimoléculaire d'iodure de cuivre.

([e]) Aucune modification du site d'attaque en présence d'iodure de cuivre.

([f]) Mélange de deux alcools diastéréoisomères dans un rapport voisin de 1.

ainsi dans ces conditions, le bromure d'allyle conduit presque exclusivement au composé **4** ($E'=CH_2=CH-CH_2-$, $n = 2$); avec les autres électrophiles, seule une diminution du rendement est observée. L'iodure de cuivre ne semble pas affecter les réactions de l'anion issu du sulfoxyde. Toutefois dans les conditions mentionnées une très faible quantité du produit d'addition 1.4 sur la chalcone, **5** a été isolé.

$$\begin{array}{l} C_6H_5-CH-CH_2-CO-C_6H_5 \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad CH_2-C=CH-SOAr \\ \qquad\qquad\qquad | \\ \qquad\qquad\qquad CH_3 \end{array}$$

5

Bien que limitée, l'action de l'iodure cuivreux sur l'anion de la sulfone mérite d'être signalée, car elle peut éventuellement être utilisée dans des buts synthétiques. Il est connu que les sulfones possédant un méthylène en α du groupe sulfonyle [6] peuvent en présence d'un excès de base fournir un dianion; c'est ainsi que la β méthallyl-*p* tolyl sulfone conduit au composé **6** traitée par deux équivalents de butyllithium et d'un excès d'halogénure d'alcoyle.

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\quad R \\ \qquad\qquad\quad | \\ CH_2=C\text{——}C-SO_2Ar \\ \qquad\;\, | \qquad\; | \\ \qquad CH_3 \quad R \end{array} \qquad R = -CH_3 \quad \text{ou} \quad \begin{array}{l} CH_2-CH=CH_2 \\ \; | \end{array}$$

6

Par l'introduction convenable des réactifs, les composés **7** peuvent être obtenus dans le même réacteur.

$$\begin{array}{l} CH_2=CH-CH_2-CH_2-C=\!=C-SO_2Ar \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad\;\; | \qquad | \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad CH_3 \;\; R \end{array}$$

7

Exemple. — A une solution de 2/1 000 de mole de β méthallyl.*p* tolyl sulfone dans 10 ml de THF anhydre maintenue sous argon à $-30°$, ajouter successivement dans l'ordre indiqué et à intervalle de temps de 1/4 d'heure environ : 2/1 000 de mole de butyllithium (1,6 N dans l'hexane), 2/1 000 de mole de bromure d'allyle, 2/1 000 de mole de butyllithium, 2/1 000 de mole de CuI et ici après 5 mn 2/1 000 de mole de bromure d'allyle. Attendre 30 mn après cette dernière addition et hydrolyser vers 0° par une solution saturée de chlorure d'ammonium. Le composé **7** ($R = CH_2-CH=CH_2$) isolé par chromatographie sur couche mince est obtenue avec un rendement de 71 %; 8 % de composé **6** ($R = CH_2-CH=CH_2$) sont également isolés. Les deux composés présentent des spectres de résonance magnétique nucléaire complexes mais très différents. Les différences portent essentiellement sur le nombre de protons vinyliques, **7** en possède 6 et **6** en possède 8, et sur les signaux du CH_2 qui se situent de part et d'autre du signal du méthyl du noyau aromatique de **7** et uniquement à champ plus faible que ce signal pour le composé **6**.

(*) Séance du 8 juillet 1974.

([1]) R. Oshima, H. Yamamoto et H. Nozaki, *J. Amer. Cem. Soc.*, 95, 1973, p. 7925.
([2]) D. A. Evans et G. C. Andrews, *Acc. Chem. Res.*, 7, 1974, p. 147.
([3]) M. Julia et D. Arnould, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1973 p. 743 et réf. citées.
([4]) K. Koosha, J. Berlan et M. L. Capmau, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 1633.
([5]) Teruaki Mukaiyama, Koichi Narasaka, Masayasu Furusato, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94, 1972, p. 864.
([6]) V. Pascali et A. Umani Ronchi, *Chem. Comm.*, 1973, p. 351.

E. N. S. C. P.,
Laboratoire de Chimie organique,
Équipe de Recherche du C. N. R. S. 390,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75020 *Paris.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude cinétique de la luminescence différée isotherme d'un verre organique après une impulsion d'électrons accélérés.* Note (*) de MM. **Pierre Cordier, Jean-François Delouis, Fernand Kieffer**, Mme **Claudette Lapersonne** et Mlle **Jacqueline Rigaut**, transmise par M. Georges Champetier.

La cinétique de fluorescence différée isotherme du biphényle en solution dans le méthylcyclohexane est étudiée à 77 K par radiolyse pulsée : la même loi régit cette cinétique dans un domaine de temps s'étendant de 10^{-6} à 10^3 s.

On sait [(1), (2)] qu'à 77 ou à 4 K un verre de méthylcyclohexane contenant du biphényle en faible concentration émet, après irradiation par les rayons γ du cobalt-60 ou par des électrons accélérés, une luminescence différée isotherme due à la recombinaison d'électrons piégés avec des cations-radicaux de biphényle. On sait aussi (2) que le déclin de cette émission, observable pendant plusieurs heures, peut être représenté linéairement par la relation de Bagdasar'yan (3) :

$$\frac{I_0}{I(t)} = 1 + k(t - t_0),$$

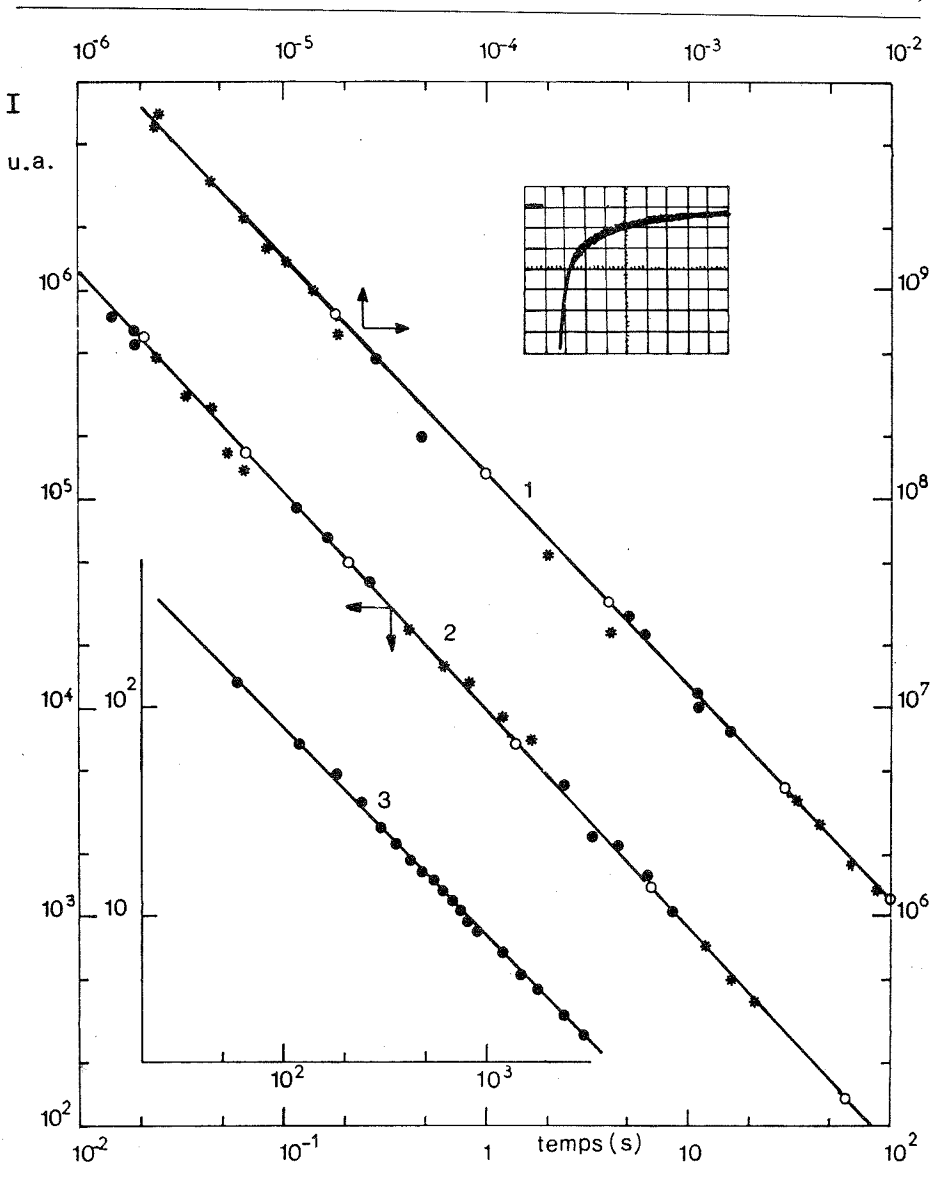
où I_0 est l'intensité lumineuse au début de l'observation (temps t_0), $I(t)$ est l'intensité lumineuse au temps t et k est une constante. Cette relation est compatible avec un mécanisme de recombinaison par effet tunnel (2). Elle peut être considérée comme un cas particulier de la relation de Debye-Edwards (4) :

$$I(t) = f(t^{-\alpha}),$$

lorsque l'exposant $\alpha = 1$.

Cependant, le déclin de luminescence n'avait pas pu être suivi jusqu'à présent à des temps t_0 plus courts que 1 mn après la fin de l'irradiation. De plus, les irradiations elles-mêmes duraient généralement entre 0,5 et 10 mn si bien que la réaction de recombinaison avait déjà lieu au cours même de l'irradiation. Il nous a donc paru intéressant de reprendre cette étude à des temps t_0 très courts et pour des durées d'irradiation faibles, en utilisant un accélérateur d'électrons à impulsions courtes. Dans la présente Note, nous présentons les résultats obtenus dans un domaine de temps compris entre 2 µs et 20 s après l'impulsion, et les conclusions qu'on peut en tirer.

La source de rayonnement utilisée est un accélérateur d'électrons « Fébétron » 706 qui délivre environ 10^{14} électrons de 600 keV en une impulsion de 3 ns. L'échantillon est congelé sur un feuillard en acier inoxydable (épaisseur : 12 µm) qui constitue le fond d'une cellule insérée à travers la paroi verticale d'un bac en polystyrène expansé. Cet échantillon baigne ainsi dans l'azote liquide, les électrons, peu pénétrants, n'ayant que le feuillard à traverser. La lumière émise est recueillie par un guide de lumière en silice suprasil plongeant dans l'azote liquide, et est ainsi transmise sur la fente d'entrée d'un mono-



Déclin de la fluorescence différée à 77 K dans un verre de méthylcyclohexane contenant du biphényle (10^{-3} mol.dm^{-3}) : représentation log-log de l'intensité en unités arbitraires, en fonction du temps. Courbe 1 (déclin entre 2.10^{-6} et 10^{-2} s) et courbe 2 (déclin entre 10^{-2} et 60 s) : après une impulsion de 3 ns. Courbe 3 (déclin de 60 à 3 000 s) : après irradiation γ de 1 mn. *Encart :* Oscillogramme d'un déclin (2 µs/division).

chromateur réglé sur le maximum de fluorescence du biphényle (315 nm). L'intensité de fluorescence à la sortie du monochromateur est mesurée ([5]) à l'aide d'un photomultiplicateur 56 UVP dont le signal anodique alimente un oscilloscope « Tektronix » 7704. La trace de l'oscilloscope est alors photographiée.

Toutes les expériences ont été réalisées avec des échantillons minces de méthylcyclohexane vitreux contenant 10^{-3} mole.dm^{-3} de biphényle. Les déclins isothermes de luminescence ont été enregistrés avec des vitesses de balayage telles qu'il y ait recouvrement des différents domaines de temps étudiés. Un tel recouvrement des temps a permis de normaliser l'intensité relative des déclins d'une photographie à l'autre.

L'ensemble des résultats expérimentaux est représenté sur la figure qui montre la variation de l'intensité relative I (t) de la fluorescence en fonction du temps t (échelle log-log). La courbe 1 se rapporte au domaine de temps 2 µs-10 ms, la courbe 2 au domaine 10 ms-20 s. La courbe 3 rappelle des résultats obtenus antérieurement après une irradiation γ de 1 mn et couvre le domaine 1-50 mn. Les courbes obtenues sont des droites parallèles dont la pente est $\alpha = 1 \pm 0{,}1$.

Il est intéressant de constater que la relation linéaire ainsi obtenue est vérifiée sur un domaine de temps s'étendant de 10^{-6} à 10^3 s et sur une gamme d'intensité variant sur plus de 9 ordres de grandeur. Il en résulte qu'un même mécanisme régit la recombinaison électron-cation dans tout ce domaine de temps.

Comme le suggèrent les résultats de Baxendale (6) et Thomas (7) obtenus par radiolyse pulsée de liquides et de verres, polaires et non polaires, le temps de relaxation des molécules de solvant est de quelques microsecondes après l'irradiation; les électrons dont nous observons la recombinaison dans le présent travail sont donc localisés dans des pièges « relaxés ». Nous pouvons alors expliquer la cinétique de fluorescence différée comme résultant d'un dépiégeage par effet tunnel. D'après des calculs antérieurs (2) les électrons responsables de la fluorescence observée dans ce travail seraient piégés à une distance de 30 à 50 Å du cation, en supposant une profondeur uniforme de piège de 0,7 eV.

En conclusion, il nous apparaît donc plausible de considérer que dans le méthylcyclohexane à 77 K, le mécanisme prédominant dans la recombinaison cation-électron piégé est, dès la microseconde, l'effet tunnel.

(*) Séance du 15 juillet 1974.

(1) F. Kieffer, C. Meyer et J. Rigaut, *Chem. Phys. Letters*, 11, 1971, p. 359.
(2) F. Kieffer, C. Lapersonne-Meyer et J. Rigaut, *Int. J. Rad. Phys. Chem.*, 6, 1974, p. 79.
(3) Kh. S. Bagdasar'yan, R. I. Milyutinskaya et Yu. V. Kovalev, *Khim. Vysok. Energii*, 1, 1967 p. 127.
(4) P. Debye et J. O. Edwards, *J. Chem. Phys.*, 20, 1952, p. 236.
(5) J. Delaire, *Thèse 3e cycle*, Université de Paris-Sud, 1973.
(6) J. H. Baxendale et P. Wardman, *Nature*, 230, 1971, p. 449.
(7) J. T. Richards et J. K. Thomas, *J. Chem. Phys.*, 53, 1970, p. 218.

Laboratoire de Physicochimie des Rayonnements,
associé au C. N. R. S.,
Université de Paris-sud,
Centre d'Orsay,
91400 *Orsay.*

POLAROGRAPHIE. — *Influence de l'éthanol sur le potentiel de demi-vague de réduction de l'acide pyruvique.* Note (*) de MM. **Jacques Moiroux**, Mlle **Marie Bouttier** et **Maurice-Bernard Fleury**, présentée par M. Gaston Charlot.

En milieu acide, pour interpréter la variation du potentiel de demi-vague de réduction polarographique de l'acide pyruvique en fonction de la concentration d'éthanol dans le tampon, trois hypothèses sont discutées :
— variation de la constante de l'équilibre carboxonium-carbonyle;
— intervention d'une réaction de combinaison acide pyruvique-éthanol;
— adsorption du complexe activé.

En milieu acide, la valeur du potentiel de demi-vague de réduction de la fonction carbonyle de l'acide pyruvique varie sensiblement avec la concentration d'éthanol dans le tampon.

I. Données expérimentales. — I_1. *En l'absence d'éthanol.* — Dans le domaine correspondant à des valeurs négatives de la fonction d'acidité H_0, le potentiel de demi-vague $E_{1/2}$ est indépendant de H_0. Lorsque H_0 devient supérieure à une valeur pK, voisine de zéro, la variation de $E_{1/2}$ est linéaire en fonction du pH et

$$\frac{\Delta E_{1/2}}{\Delta pH} = n_1 = -136 \text{ mV/pH}.$$

La cassure relevée pour $H_0 = pK$ correspondrait au pK de l'équilibre acide-base carboxonium-carbonyle qui concerne la fonction réduite sur l'électrode à goutte de mercure ([1]). La valeur trouvée pour le quotient $\Delta E_{1/2}/\Delta pH$ serait attribuable à la mise en jeu d'un second équilibre acide-base : l'équilibre carboxyle-carboxylate. En effet, dans le cas du pyruvate d'éthyle, nous enregistrons des résultats analogues mais $\Delta E_{1/2}/\Delta pH \simeq 60$ mV/pH.

I_2. *En présence d'éthanol.* — Notre étude concerne des solutions contenant de 0 à 30 % d'éthanol en volume. Nous désignerons par pX le cologarithme de la molarité en éthanol et nous ferons l'approximation qui consiste à considérer les variables pH et pX comme indépendantes ([2]).

Pour une valeur donnée du pH plus petite que 6, $E_{1/2}$ varie linéairement en fonction de pX et $\Delta E_{1/2}/\Delta pX = n_2$ si pX est plus petit que 0,3. Quand le pH est supérieur à 6, $E_{1/2}$ est indépendant de pX.

pK et n_1 d'une part, n_2 d'autre part, sont respectivement des fonctions de pX et de pH. Lorsque pX diminue, pK diminue. Les courbes $n_1 = f(pX)$ et $n_2 = f(pH)$ sont des droites de même pente, $n_3 = -40$ mV/pH.pX. Nous pouvons alors écrire :

$$\left(\frac{\partial E_{1/2}}{\partial pH}\right)_{pX} = n_1; \quad \left(\frac{\partial E_{1/2}}{\partial pX}\right)_{pH} = n_2; \quad \frac{\partial^2 E_{1/2}}{\partial pH . \partial pX} = \frac{\partial^2 E_{1/2}}{\partial pX . \partial pH} = n_3$$

et calculer

$$\Delta E_{1/2} = -(118 + 40\,pX)\,\Delta pH + (264 - 40\,pH)\,\Delta pX$$

en millivolts.

II. DISCUSSION. — II₁. *Variation de* pK *et du coefficient de transfert électronique* α. — La réduction irréversible de la fonction carbonyle succède au déplacement de deux équilibres acide-base :

$$\underset{\mathbf{c}}{CH_3-\overset{+}{C}OH-COOH} \rightleftarrows \underset{\mathbf{a}}{CH_3-CO-COOH+H^+} \quad K,$$

$$\underset{\mathbf{a}}{CH_3-CO-COOH} \rightleftarrows \underset{\mathbf{b}}{CH_3-CO-COO^- +H^+} \quad K',$$

pK étant nettement inférieur à pK′, il est légitime de considérer que le déplacement du premier équilibre constitue l'étape déterminante des réactions acide-base antécédentes [1].

Quand le pH est nettement plus grand que pK, la relation établie par Mairanovskii [3] permet de calculer $E_{1/2}$:

$$E_{1/2} = \frac{RT}{\alpha n_a F} \ln \frac{ns F k^0_{el} C}{\sigma i_{lim}} \qquad \text{avec} \quad \sigma = \frac{(b)}{(c)}.$$

σ est donc une fonction de pH et pK. Expérimentalement, nous vérifions que le quotient c/i_{lim} est indépendant de pX. pK et α varient en même temps que pX [[3], [4b]].

Connaissant n_1, n_2 et n_3 nous pouvons calculer :

$$pK = \frac{-1,30+(4,48-0,68\,pH)\,pX}{1+0,34\,pX},$$

car

$$pK = -1,30 \qquad \text{si} \quad pX = 0$$

et constater que, selon la relation précédente, pK et pX varient dans le même sens dans le domaine de pH considéré ($pH < 6$), conformément aux données antérieurement aquises [3].

II₂. *Intervention d'une réaction de combinaison acide pyruvique-éthanol.* — Par analogie avec l'étude polarographique des complexes métalliques [5], si nous envisageons que chaque molécule d'acide pyruvique s'associe en solution à *m* molécules d'éthanol et, qu'au voisinage de l'électrode, il soit nécessaire de déplacer l'équilibre de combinaison dans le sens de la dissociation, antérieurement à la réduction électrochimique,

$$CH_3-CO-COOH,\ m\,C_2H_5OH \rightleftarrows CH_3-CO-COOH+m\,C_2H_5OH \qquad K_c,$$

l'application de la relation de Mairanovskii en II₂ permet de calculer pK_c et *m*, variables en fonction du pH. En effet, dans ce cas,

$$\sigma = \frac{KK'}{(H^+)^2}\,\frac{(C_2H_5OH)^m}{K_c}$$

et les seules variables que nous prenons en considération sont pK_c et *m*. Nous trouvons

$$pK_c = -0,25\,(pH-6) \qquad \text{et} \qquad m = 3,9-0,6\,pH.$$

Pour expliquer la variation de *m* en fonction du pH, il convient de rappeler que l'acide pyruvique existe sous les trois formes **c**, **a**, **b** et que ces espèces différemment chargées

ne se combinent probablement pas au même nombre de molécules d'éthanol. La proportion en **c**, **a**, et **b** est fonction du pH. Remarquons que lorsque le pH est plus grand que 6, **b** prédomine et $m \to 0$; lorsque pH = 0, l'espèce **a** prédominante semble associée à quatre molécules d'éthanol.

II_3. *Adsorption du complexe activé.* — Le tracé de la courbe électrocapillaire montre que le dépolarisant ne s'adsorbe pas à la surface de la goutte de mercure. La charge de l'électrode est faible lorsque la valeur du potentiel est voisine de — 500 mV e. c. s.

Lorsque pH = 0, $E_{1/2} \simeq -500$ mV e. c. s.; le recouvrement de l'électrode serait faible et le déplacement du potentiel de demi-vague s'exprime en fonction des coefficients d'activité f et $f^{\neq}$ du dépolarisant et du complexe activé formé au cours de la réaction électro-chimique ([4a]) :

$$\Delta E_{1/2} = \frac{2{,}3\,RT}{\alpha\, n_a F} (\log f - \log f^{\neq}).$$

Le voisinage de l'électrode demeurant de nature essentiellement aqueuse ([4a]), $\log f^{\neq}$ est indépendant de pX si le complexe activé est adsorbé; par contre, lorsque pX diminue, $\log f$ diminue du fait de l'augmentation de la solubilité du dépolarisant dans la solution hydroalcoolique. Si S_{Et} désigne la solubilité du dépolarisant

$$\Delta E_{1/2} = -\frac{2{,}3\,RT}{\alpha\, n_a F} \Delta \log S_{Et} \quad ({}^{4a}).$$

Lorsque le pH est supérieur ou égal à 6, $E_{1/2} = -1.150$ mV e. c. s.; le recouvrement de l'électrode doit être important, la variation de l'activité est alors sans influence sur la valeur de $E_{1/2}$.

L'hypothèse (II_3) consistant à envisager l'adsorption du complexe activé a été antérieurement formulée pour interpréter des résultats analogues enregistrés lors de l'étude polarographique d'autres composés ([4b]).

Les hypothèses développées en II_1 et II_2 permettent un traitement plus quantitatif des données expérimentales mais elles ne peuvent être retenues que si pH et pX sont des variables indépendantes, ce que nos résultats expérimentaux confirment *a posteriori*.

(*) Séance du 15 juillet 1974.

(1) M. Heyrovsky et S. Vavricka, *J. Electroanal. Chem.*, 36, 1972, p. 203.
(2) R. G. Bates, M. Paabo et R. A. Robinson, *J. Phys. Chem.*, 67, 1963, p. 1833.
(3) S. G. Mairanovskii, *Talanta*, 12, 1965, p. 1299.
(4) A. N. Frumkin et A. B. Ershler, *Progress in electrochemistry of organic compounds*, I, Plenum Press, London, New York, 1971; (*a*) p. 221; (*b*) p. 233.
(5) J. Heyrovsky et J. Kuta, *Principles of polarography*, Academic Press, New York, London, 1966, p. 147.

M. B. F. :
Laboratoire de Chimie physique organique
de la Faculté des Sciences de Rouen,
6, *boulevard de Broglie,*
76130 *Mont Saint-Aignan;*
J. M. et M. B. :
Laboratoire de Chimie de l'E. N. S. E. T.,
61, *avenue du Président-Wilson,*
94230 *Cachan.*

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Influence de la tacticité sur la dégradation thermique des acides polyacryliques stéréoréguliers.* Note (*) de MM. **Hervé Girard, Pierre Monjol** et **Roland Audebert**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude chromatographique de la pyrolyse des acides polyacryliques stéréoréguliers montre que le processus de déshydratation dépend de la tacticité et que celle-ci conditionne également la vitesse de décarboxylation.

Lors de la pyrolyse des mono- et polyacides carboxyliques, on observe dans la plupart des cas la formation d'anhydride et une décarboxylation. Avec des substances macromoléculaires telles que les acides polyacryliques et polyméthacryliques il faut également tenir compte d'une dépolymérisation éventuelle.

En ce qui concerne l'acide polyacrylique, un certain nombre de techniques ont déjà été utilisées pour étudier la pyrolyse à température modérée [(1), (2), (3)]. Tout récemment, Roux, Audebert et Quivoron (4) ont pu établir qu'entre 160 et 240°C on assistait à une compétition entre une déshydratation et une décarboxylation à l'exclusion de toute autre réaction. Des études voisines ont également été effectuées sur l'acide polyméthacrylique.

La structure des mono- et polyacides carboxyliques intervenant de façon essentielle sur la nature des produits de pyrolyse, nous avons entrepris d'étudier dans le cas des polymères l'influence de la configuration de chaîne; ce sujet a déjà partiellement été abordé par Geuskens et coll. (5) à propos d'acides polyméthacryliques iso- et atactiques. Nous avons, à cet effet, appliqué la technique chromatographique, mise au point par Roux (6), aux échantillons d'acides polyacryliques stéréoréguliers que nous avions précédemment préparés (7) et dont nous connaissons avec précision la tacticité [(8), (9)].

Le chromatographe utilisé par Roux, où l'injecteur est transformé en four à pyrolyse a été automatisé par l'adjonction d'une vanne pneumatique permettant de choisir la durée et la fréquence des prélèvements du gaz balayant l'échantillon.

Les conditions chromatographiques sont celles préconisées par Roux et Audebert. Les masses des échantillons soumis à la pyrolyse sont d'environ 5 mg. Ces échantillons dont nous avons décrit la préparation (7) (types A, C et E) ont été soigneusement purifiés; les analyses élémentaires et les dosages protométriques en donnent l'assurance. Les expériences ont été effectuées à quatre températures 161, 180, 200 et 221°C. Nous ne présentons ici (*fig.* 1 et 2) que les cinétiques de dégradation relatives aux températures les plus élevées car au-dessous de 200°C le dégagement de gaz carbonique est trop faible pour permettre une étude comparative entre les divers types d'échantillons.

Dans l'intervalle de température considéré, les deux seuls composants légers de la pyrolyse sont l'eau et le gaz carbonique. A 200 comme à 221°C, quelle que soit la stéréorégularité de l'échantillon, la vitesse de déshydratation décroît rapidement et régulièrement. Les différences que nous avons enregistrées selon la tacticité ne peuvent être considérées comme significatives puisqu'elles sont de l'ordre de grandeur de l'erreur expérimentale. Sur les figures 1 et 2 ne sont donc reportées que les vitesses de déshydratation des échantillons atactiques. Par contre, en ce qui concerne la vitesse de dégagement de CO_2, nulle

au début des expériences, elle croît pour passer par un maximum et il est notable que les polymères se décarboxylent d'autant mieux qu'ils sont plus syndiotactiques.

L'extrapolation des courbes cinétiques à temps de réaction infini permet de préciser l'importance relative de la déshydratation et de la décarboxylation. Pour tous les types

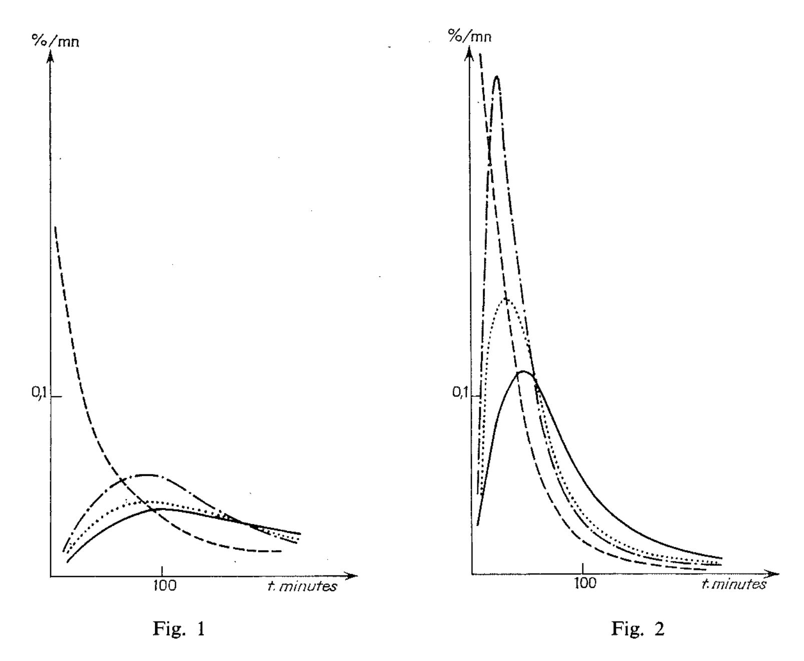


Fig. 1 Fig. 2

Fig. 1. — Vitesse de dégradation des acides polyacryliques stéréoréguliers à 200°C,
Départ de CO_2 : •—•—• polymère syndiotactique (type C),
...... polymère atactique (type E),
——— polymère isotactique (type A);
Départ de H_2O : – – – – (indépendant de la tacticité).

Fig. 2. — Vitesse de dégradation des acides polyacryliques stéréoréguliers à 221°C.
Départ de CO_2 : •—•—• polymère syndiotactique (type C),
...... polymère atactique (type E),
——— polymère isotactique (type A);
Départ de H_2O : – – – – (indépendant de la tacticité).

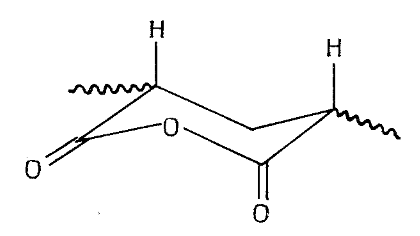
de polymères étudiés le pourcentage de motifs acide finalement décarboxylés croît avec la température de pyrolyse tout en restant inférieur à 25 % même à 221°C.

Les données théoriques existantes permettent une interprétation cohérente de ces résultats expérimentaux.

On sait que la déshydratation fait intervenir simultanément divers processus conduisant à des anhydrides cycliques intramoléculaires essentiellement à 6 chaînons et à des anhydrides intermoléculaires liant deux chaînes. Les travaux de Smets ([10]) et nos propres remarques ([7]) relatives à l'hydrolyse des polyacrylates d'alcoyle nous permettent d'affirmer que la formation du cycle anhydride à 6 chaînons est énergétiquement favorisée lorsque

les deux parties de la chaîne macromoléculaire se trouvent en position diéquatoriale, c'est-à-dire lorsque la configuration est isotactique.

On conçoit également par ailleurs que la conformation de zig-zag planaire privilégiée dans les configurations syndiotactiques ne favorisent pas la formation d'anhydrides intramoléculaires mais au contraire la création de ponts anhydride entre chaînes.



Comme la vitesse de déshydratation se révèle, aux erreurs expérimentales près, insensible à la tacticité, il nous fait supposer que la vitesse de formation des cycles anhydrides, largement dominants dans le polymère isotactique, est sensiblement identique à la vitesse d'apparition des ponts anhydride intermoléculaire qui interviendraient plus souvent dans les structures syndiotactiques. Cette hypothèse semble d'autant plus fondée qu'elle justifie par ailleurs les différences enregistrées selon la tacticité sur la vitesse de décarboxylation.

En effet, selon Roux et coll. (4) il faut admettre que seules les fonctions carboxyliques voisines d'une fonction anhydride sont susceptibles de se décarboxyler. Or il existe quatre fonctions carboxyliques voisines d'un pont anhydride et deux seulement d'un anhydride cyclique. Cette hypothèse explique donc très logiquement qu'à vitesses de déshydratation globales équivalentes les acides polyacryliques à prédominance syndiotactique présentent une vitesse de décarboxylation beaucoup plus grande que leurs homologues isotactiques.

Il faut noter enfin que les premiers résultats d'analyse enthalpique différentielle (DSC) entreprise tout récemment semblent confirmer totalement l'ensemble des résultats présentés ci-dessus.

(*) Séance du 8 juillet 1974.

(1) S. Combet et J. Lleras, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1280.
(2) A. Eisenberg, T. Yokoyama et E. Sambaldino, *J. Polym. Sc.*, 7, 1969, p. 1717.
(3) M. C. Mc Gaugh et S. Kottle, *J. Polym. Sc.*, A 1, (6), 1968, p. 1243.
(4) F. X. Roux, R. Audebert et C. Quivoron, *Eur. Polym. J.*, 9, 1973, p. 815.
(5) G. Geuskens, E. Hellinckx et C. David, *Eur. Polym. J.*, 7, 1971, p. 561.
(6) F. X. Roux, *Thèse 3e cycle*, Paris, 1971; F. X. Roux et R. Audebert, *Analysis*, 2, (5), 1973, p. 343.
(7) P. Monjol et G. Champetier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 1302.
(8) P. Monjol, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 1308.
(9) H. Girard et P. Monjol, *Comptes rendus*, 279, série C, 1974, p. 553.
(10) G. Smets, *Pure Appl. Chem.*, 12, 1966, p. 211.

Laboratoire de Chimie macromoléculaire,
associé au C. N. R. S. n° 24,
École Supérieure de Physique et de Chimie de Paris,
10, *rue Vauquelin,*
75005 *Paris.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Synthèse, étude cristallochimique et magnétique des wébérites fluorées* $Ag_2M^{II}M^{III}F_7$. Note (*) de MM. **Jean-Michel Dance**, **Jean Grannec**, **Charles Jacoboni** et **Alain Tressaud**, présentée par M. Henri Moureu.

La substitution du sodium par l'argent dans la wébérite Na_2MgAlF_7 conduit à des phases isotypes de formule $Ag_2M^{II}M^{III}F_7$ (M^{II} = Ni, M^{III} = Al, Cr, Fe, In). L'étude cristallochimique et magnétique a été effectuée : ces wébérites sont soit antiferromagnétiques soit ferrimagnétiques suivant la nature de l'élément M^{III} mis en jeu. Une explication est proposée pour l'évolution des températures d'ordre lors de la substitution du sodium par l'argent.

La substitution dans la wébérite naturelle Na_2MgAlF_7 [(1), (2)] du magnésium et de l'aluminium par des éléments de transition a conduit à de nombreuses phases isotypes [(3), (4), (5)]. Celles-ci sont ferrimagnétiques lorsque les cations divalent et trivalent sont des éléments $3d$ et comportent un nombre d'électrons célibataires différent (4).

Cette Note est relative à la préparation de nouvelles wébérites fluorées de formule $Ag_2M^{II}M^{III}F_7$ (M^{II} = Ni, M^{III} = Al, Cr, Fe, In) obtenues par substitution du sodium (r_{VI} = 1,02 Å; r_{VIII} = 1,16 Å) par l'élément monovalent de rayon ionique le plus voisin : l'argent (r_{VI} = 1,15 Å; r_{VIII} = 1,30 Å) (6).

Synthèse et étude cristallochimique. — La synthèse a été effectuée à partir de mélanges préalablement broyés en boîte à gants sèche, à l'abri de la lumière, suivant les réactions suivantes :

$$2\,Ag + NiF_2 + MF_3 + F_2 \rightarrow Ag_2NiMF_7 \qquad (M = Al, Cr, Fe)$$

ou

$$2\,Ag + NiF_2 + 1/2\,In_2O_3 + 5/2\,F_2 \rightarrow Ag_2NiInF_7 + 3/2\,O_2\nearrow.$$

La réaction était effectuée en deux étapes : sous courant de fluor gazeux à 80°C, température modérée permettant d'éviter la formation de AgF_2, puis recuit de 4 h entre 300 et 400°C en tube d'or scellé sous argon. Quatre séries de fluorations et de recuits successifs étaient nécessaires pour obtenir des wébérites exemptes d'argent métallique. Les composés obtenus sont hygroscopiques et doivent être conservés à l'abri de la lumière afin d'éviter une décomposition photochimique.

Les spectres X ont été indexés par isotypie avec Na_2MgAlF_7 (wébérite naturelle); les paramètres cristallins ainsi que les couleurs des phases obtenues sont rassemblés au tableau I.

Tableau I

Paramètres cristallins et couleurs des phases obtenues

Composé	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Couleur
Ag_2NiAlF_7.......	7,564±0,006	7,210±0,006	10,139±0,015	Beige
Ag_2NiCrF_7.......	7,673±0,006	7,305±0,006	10,285±0,009	Vert
Ag_2NiFeF_7.......	7,692±0,006	7,345±0,006	10,345±0,009	Jaune
Ag_2NiInF_7.......	7,822±0,006	7,499±0,006	10,622±0,009	Jaune clair

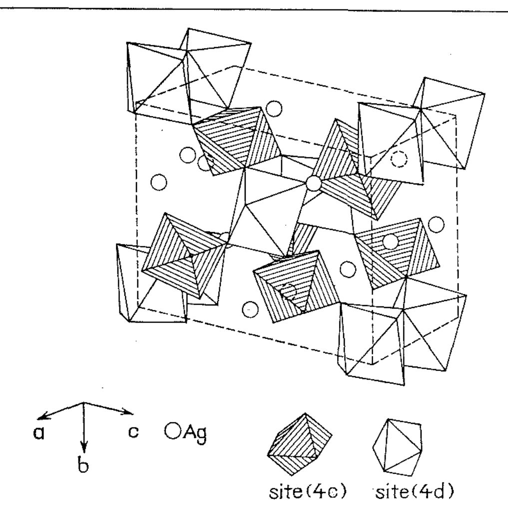


Fig. 1. — Maille élémentaire des wébérites $Ag_2M^{II}M^{III}F_7$.

La maille élémentaire est représentée sur la figure 1. Les cations divalents occupent les sites (4 *d*) et forment des chaînes d'octaèdres $(M^{II}F_6)^{4-}$ joints par deux sommets opposés parallèlement à l'axe *a*. Ces chaînes sont connectées entre elles par des octaèdres $(M^{III}F_6)^{3-}$ dans lesquels les ions trivalents occupent les sites (4 *c*). Les cations Ag^+ se placent soit dans les sites de section hexagonale ainsi formés, soit entre les couches parallèles aux plans (011).

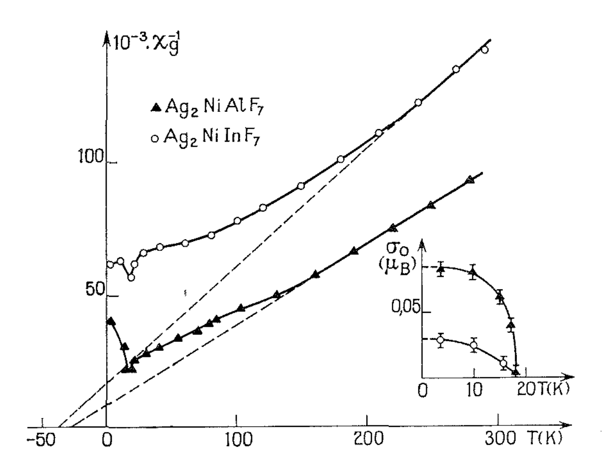


Fig. 2. — Variation avec la température de l'inverse de la susceptibilité et de l'aimantation spontanée de Ag_2NiAlF_7 et Ag_2NiInF_7.

On peut constater que l'ion Ag^+, dont le rayon est intermédiaire entre ceux du sodium et du potassium, est susceptible de donner avec les éléments de transition 3 *d* des phases de formule $AgM^{II}F_3$ isotypes des perovskites cubiques $KM^{II}F_3$ ([7]), alors que les composés $Ag_2M^{II}M^{III}F_7$ sont isotypes des wébérites $Na_2M^{II}M^{III}F_7$.

ÉTUDE MAGNÉTIQUE. — Les mesures magnétiques ont été effectuées à l'aide d'un magnétomètre à échantillon vibrant de type Foner « P. A. R. 155 » pour un champ appliqué variant de 0 à 20 kOe.

Les phases Ag_2NiAlF_7 et Ag_2NiInF_7 sont antiferromagnétiques ($T_N = 18$ K). Au-dessous de cette température apparaît une faible composante ferromagnétique. La figure 2 donne la variation avec la température de l'inverse de la susceptibilité et de l'aimantation spontanée. La tableau II rassemble les données magnétiques de ces phases dans les domaines antiferromagnétique et paramagnétique.

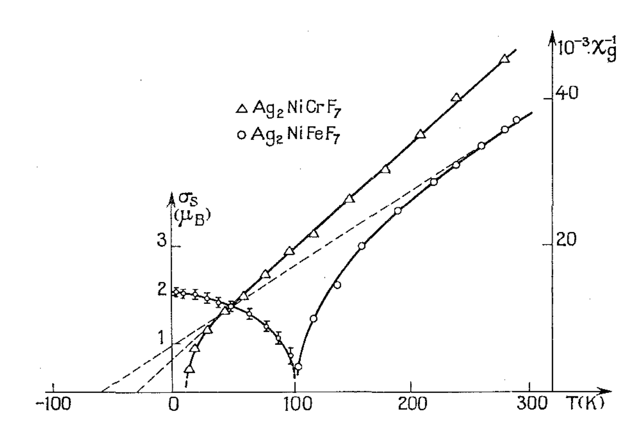


Fig. 3. — Variation avec la température de l'inverse de la susceptibilité et de l'aimantation à saturation de Ag_2NiCrF_7 et Ag_2NiFeF_7.

Les phases Ag_2NiCrF_7 et Ag_2NiFeF_7 sont ferrimagnétiques (*fig.* 3). Dans nos conditions expérimentales, l'étude de la variation de l'aimantation à saturation avec la température s'est avérée impossible pour Ag_2NiCrF_7 en raison de la faible valeur du point de Curie. Le tableau II donne les paramètres magnétiques des deux phases.

TABLEAU II

Paramètres magnétiques des wébérites $Ag_2M^{II}M^{III}F_7$

	Domaine antiferromagnétique		Domaine ferrimagnétique		Domaine paramagnétique		
Phases	T_N (K)	σ_0 (μ_B)	T_C (K)	$\sigma_{s,0}$ (μ_B)	C_M (théor)	C_M (exp)	θ_p (K)
Ag_2NiAlF_7	18±1	0,083±0,005	–	–	1	1,46±0,05	—39±2
Ag_2NiInF_7	18±1	0,028±0,005	–	–	1	1,19±0,05	—29±2
Ag_2NiCrF_7	–	–	10±2	–	2,87	3,08±0,05	—28±2
Ag_2NiFeF_7	–	–	103±2	2,1±0,1	5,38	4,51±0,05	—61±5

Comme dans les wébérites à base de sodium la présence simultanée d'éléments divalent et trivalent paramagnétiques entraîne le ferrimagnétisme.

Le remplacement du sodium par l'argent entraîne une augmentation de la température de Curie d'une dizaine de degrés pour le même couple M^{3+}-M^{2+} :

$$T_C(Na_2NiFeF_7) = 90\,K \quad (^4), \qquad T_C(Ag_2NiFeF_7) = 103\,K;$$
$$T_C(Na_2NiCrF_7) < 4\,K \quad (^8), \qquad T_C(Ag_2NiCrF_7) = 10\,K.$$

Ce résultat peut être interprété par une analyse des liaisons. Les interactions Fe^{3+}-Ni^{2+} mettent en jeu des liaisons π et σ, alors que les couplages Ni^{2+}-Ni^{2+} ne font intervenir que des liaisons σ. Les ions fluor sont également liés au cation monovalent par des liaisons de type σ que nous appellerons σ'. L'augmentation de la covalence de σ' lors du passage du sodium à l'argent, tend à augmenter le caractère ionique des liaisons π qui sont en compétition entre elles, mais n'affecte pas sensiblement les liaisons σ. On comprend alors l'accroissement de la température de Curie des composés de l'argent dans la mesure où l'interaction ferromagnétique de type π est affaiblie au profit de l'interaction antiferromagnétique de type σ, qui est prédominante.

Une étude générale des mécanismes d'interactions magnétiques dans la structure wébérite est en cours de parution (9).

(*) Séance du 15 juillet 1974.

(1) R. Bovgad, *Medd. om. Grönland*, 119, 1938, p. 107.
(2) A. Byström, *Arkiv för Kemi Minéralog. Géol.*, 18 B, 1944, p. 1.
(3) J. Chassaing, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 2183.
(4) R. Cosier, A. Wise, A. Tressaud, J. Grannec, R. Olazcuaga et J. Portier, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 142.
(5) R. Hänsler et W. Rudorff, *Z. Naturforsch.*, 25 *b*, 1970, p. 1306.
(6) R. D. Shannon et C. T. Prewitt, *Acta Cryst.*, 25 B, 1969, p. 925.
(7) A. Tressaud, J. Portier et J. L. Dupin, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 216.
(8) J.-P. Miranday, *Thèse de 3e cycle*, Université de Caen, 1973.
(9) A. Tressaud, J. M. Dance, J. Portier et P. Hagenmuller, *Mat. Res. Bull.* (en cours de parution).

Laboratoire de Chimie du Solide du C. N. R. S.,
Université de Bordeaux I,
351, *cours de la Libération,*
33405 *Talence.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'induction asymétrique dans les réactions des combinaisons métaux alcalins-hydrocarbures aromatiques.* Note (*) de M. **Daniel Cabaret**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Il a été montré que la spartéine provoque une induction asymétrique dans la réaction de la combinaison métal alcalin-stilbène avec le sulfate de méthyle, lorsque le métal est le lithium. Il n'y a pas d'induction lorsque le métal est le sodium. Ces résultats indiquent que la combinaison métal alcalin-stilbène agit sous forme de dianion.

Les combinaisons métaux alcalins-hydrocarbures aromatiques peuvent exister en solution sous deux formes en équilibre : radicaux anions **1** ou dianions **2**, chacune de ces espèces pouvant se présenter sous forme de paires d'ions intimes ou d'ions séparés par le solvant ([1]) (*schéma* 1).

$$\begin{array}{ccccc} 2\,Ar^{\dot{-}}M^+ & \rightleftharpoons & Ar^{2-}, 2M^+ + Ar & & \\ \mathbf{1}\ \updownarrow & & \mathbf{2}\ \updownarrow & & \\ 2\,Ar^{\dot{-}}//M^+ & \rightleftharpoons & Ar^{2-}, M^+//M^+ & \rightleftharpoons & Ar^{2-}//2M^+ \\ \mathbf{1'} & & \mathbf{2'} & & \mathbf{2''} \end{array}$$

La réactivité des diverses espèces a été étudiée et des résultats cinétiques récents ont montré que ce sont les paires d'ions intimes dérivés des dianions **2** qui sont les plus réactives lors de la protonation ([2]).

Par contre dans la réaction de substitution des halogénures d'alcoyle, les résultats cinétiques actuellement connus indiquent la seule participation des radicaux anions aromatiques du type **1** ([3]).

Nous avons pensé cependant que les dianions peuvent être aussi les espèces réactives dans certaines substitutions nucléophiles, comme dans le cas de la méthylation par action du sulfate de méthyle des combinaisons métaux alcalins-stilbène. On sait en effet que les combinaisons de ce type existent dans le THF sous la forme exclusive de dianion ([4]), et on admet également que les sulfates d'alcoyle réagissent avec ces combinaisons uniquement par le mécanisme SN_2 ([5]) (*schéma* 2).

$$(\phi\text{-CH}=\text{CH}-\phi)^{2-}, 2M^+ + (CH_3)_2SO_4 \xrightarrow{a} \phi\text{-}\underset{}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}}H-\overset{M}{\overset{|}{C}}H-\phi + CH_3SO_4M$$

$$\mathbf{3}\ \downarrow b$$

$$\phi\text{-}\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}H-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}H-\phi + M_2SO_4$$

4 (méso + *dl*)

Afin de préciser l'entité la plus réactive dans cette réaction, nous avons retenu deux critères :

— le premier est le fait bien établi que les composés nucléophiles anioniques sont plus réactifs sous forme d'ions séparés par le solvant que sous forme de paires d'ions intimes ([6]). En admettant que c'est valable aussi bien pour les radicaux anions que pour les dianions, nous pouvons écarter les paires d'ions intimes **1** et **2** comme espèces réagissantes.

— le second critère nous a été suggéré par un travail de Wright et coll. ([7]). Ces auteurs ont constaté que la carbonatation du stilbène-lithium dans un éther optiquement actif conduit à un diacide présentant une faible activité optique. Dans cette réaction, un radical anion ou un dianion qu'il soit sous forme de paire d'ions intimes, ou sous forme de paire d'ions séparés par le solvant, se trouve dans un environnement asymétrique; le résultat obtenu ne permet donc pas de déterminer l'espèce ionique réagissante. Pour choisir entre les espèces **1**′, **2**′ et **2**″ ([8]), nous avons tenté de réaliser une induction asymétrique en utilisant comme métal le lithium, et en additionnant au mélange réactionnel la spartéine, amine chirale souvent utilisée comme inducteur d'asymétrie dans les réactions impliquant des organométalliques ([9]).

En effet, il est connu que le cation Li^+ peut donner des « ates » complexes ([10]) en s'associant à la fois à deux groupements donneurs d'électrons. Ainsi, une récente étude aux rayons X a montré que le lithium peut être associé à la fois à la DMEA et à un radical anion aromatique ([11]). Or parmi les trois espèces ioniques possibles dans la réaction étudiée **1**′, **2**′ et **2**″, seul **2**′ peut conduire à un réactif nucléophile asymétrique, dans lequel l'amine chirale est étroitement associée; par conséquent si la réaction implique cette espèce, on doit observer une induction asymétrique.

L'ensemble de nos résultats est présenté dans le tableau

TABLEAU

agent alcoylant	métal alcalin utilisé	**4** méso/*dl*	Excès énantiomérique (%)	Rdt en **4** méso+*dl* (%)
Me_2SO_4............	Li	32/68	–	85
Me_2SO_4............	Li+spartéine	33/67	8 à 10 en RR	80
Me_2SO_4............	Na	30/70	–	90
Me_2SO_4............	Na+spartéine	33/67	0,1 à 0,3 en RR	85
CH_3I..............	Li	30/70	–	5 à 10
CH_3I..............	Li+spartéine	30/70	Non déterminé	5 à 10

Les résultats obtenus montrent qu'une induction asymétrique est observée seulement avec le lithium, comme le laissait prévoir notre hypothèse. Avec le sodium qui ne peut s'associer qu'à un seul anion à la fois ([12]), on ne peut pas former de réactif nucléophile asymétrique, et on n'y observe pas d'induction asymétrique.

Deux autres renseignements peuvent être tirés de nos expériences :

1° le mauvais rendement en produits de substitution et la formation importante de produits gazeux (probablement méthane et éthane) lorsqu'on utilise l'iodure de méthyle, indique que ce dernier réagit très probablement par un processus de transfert d'électrons ([5]) et conduit à des composés de réduction.

2° le rapport méso/racémique est inchangé en présence ou en absence de spartéine ce qui indique que l'induction asymétrique a lieu dans la première étape de la réaction. Dans ce cas, en effet, le résultat de la seconde étape est déterminé uniquement par le carbone asymétrique formé dans la première étape; par conséquent, que le carbone soit chiral ou racémique, le rapport des isomères méso/*dl* ne doit pas varier. Alors que si l'organolithien **3** intermédiaire était associé à la spartéine, on devrait avoir une double induction ([13]), qui conduirait à un rapport méso/*dl* différent, à moins d'une compensation fortuite des divers centres d'asymétrie inducteurs. D'ailleurs, la présence de la spartéine dans l'état de transition de la seconde étape serait en contradiction avec le fait que le réactif nucléophile réagit sous forme de paires d'ions libres dans les réactions SN_2 ([6]).

En conclusion, les dianions résultant de la dismutation des combinaisons métaux alcalins-stilbène réagissent sous forme d'une mono-paire d'ions intimes Ar^{2-}, M^+ dans les réactions de substitution. On peut donc penser que les combinaisons lithium-hydrocarbures aromatiques sont des réactifs appropriés pour réaliser des réactions asymétriques par association avec les amines chirales.

(*) Séance du 15 juillet 1974.

([1]) M. Szwarc, *Accounts Chem. Res.*, 2, 1969, p. 87.

([2]) S. Bank et B. Bockrath, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94, 1972, p. 6076; M. Szwarc, *Accounts Chem. Res.*, 5, 1972, p. 169; E. R. Minnich, L. D. Long, J. M. Ceraso et J. L. Dye, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95, 1973, p. 1061.

([3]) D. J. Morantz et E. Warhurst, *Trans. Faraday Soc.*, 51, 1955, p. 1375; J. F. Garst, *Accounts Chem. Res.*, 4, 1971, p. 400.

([4]) J. F. Garst et E. R. Zabolotny, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 1645.

([5]) G. J. Hoijtink, *Chem. Ing., Tech.*, 35, 1963, p. 333.

([6]) A. J. Parker, *Quart. Rev.*, 16, 1962, p. 163.

([7]) A. G. Brook, H. L. Cohen et G. F. Wright, *J. Org. Chem.*, 18, 1953, p. 447.

([8]) L'existence de dianion libre 2″ est très peu probable pour des raisons électrostatiques ([1]). Cependant, on ne peut pas l'exclure *a priori* comme un intermédiaire de haute énergie.

([9]) H. Nozaki, T. Aratani, T. Toraya et R. Noyori, *Tetrahedron*, 27, 1971, p. 905; R. A. Kretchmer, *J. Org. Chem.*, 37, 1972, p. 2744.

([10]) G. Wittig, *Quart. Rev.*, 1968, p. 191.

([11]) J. J. Brooks, W. R. Hine et G. D. Stucky, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94, 1972, p. 7346.

([12]) Wittig ([10]) a souligné ce point qui fait que les organosodiques sont des monomères.

([13]) J. P. Guette et A. Horeau, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 1747.

Groupe de Recherche n° 12
C. N. R. S., B. P. n° 28,
94320 *Thiais*.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Carbanions α-phosphoramides. Réactivité régiospécifique de systèmes allyliques; synthèse d'aldéhydes.* Note (*) de MM. **Philippe Savignac, Philippe Coutrot** et **Yves Leroux**, présentée par M. Henri Normant.

L'action du *n*-butyllithium sur des N-méthyl N-allyl bis-diméthylamino phosphoramides conduit à la formation d'un carbanion allylique dont l'alkylation est régiospécifique en γ. Les ènephosphoramides sont aisément hydrolysés en milieu acide pour donner les aldéhydes correspondants.

Poursuivant notre étude des carbanions α-phosphoramides ([1]), nous présentons ici nos premiers résultats relatifs à la formation et l'évolution de carbanions issus de systèmes allyliques. De nombreux travaux ont été consacrés à l'étude de ces systèmes, la plupart tentant essentiellement d'orienter sélectivement les réactions en α ou en γ ([2]).

La phosphorylation à l'azote d'amines allyliques apporte une très intéressante solution à ce problème par le jeu des effets electroniques et stériques autour du phosphore, celui-ci favorisant l'arrachement du proton allylique par le phosphoryle et orientant sélectivement la réaction en γ par son environnement. D'autre part, le recouvrement p_π-d_π très favorable dans le cas de la liaison P-N tend à conjuguer fortement le système et favorise l'isomérisation des allylamines.

Nous décrivons la métallation et l'alkylation de N-méthyl N-allyl bis-diméthylamino-phosphoramides :

$$[(CH_3)_2N]_2\underset{\underset{O}{\|}}{P}\overset{\overset{CH_3}{|}}{N}-CH_2\underset{\underset{R_1}{|}}{C}=CH-R_2 \xrightarrow[\text{THF}]{nC_4H_9Li} [(CH_3)_2N]_2\underset{\underset{O}{\|}}{P}\overset{\overset{CH_3}{|}}{N}-\underset{\alpha}{CH}-\overset{\ominus}{\underset{\underset{R_1}{|}}{C}}-\underset{\gamma}{CH}-R_2$$

dans lesquels

$$\text{(I) } R_1 = R_2 = H; \quad \text{(II) } R_1 = CH_3,\ R_2 = H; \quad \text{(III) } R_1 = H,\ R_2 = CH_3;$$
$$\text{(IV) } R_1 = H,\ R_2 = C_6H_5.$$

La métallation de I est effectuée en 1 h 30 mn par le *n*-BuLi à −50° dans le THF. L'hydrolyse du carbanion formé fournit un mélange (70/30) de produit transposé et de produit de départ (spectre de RMN du mélange brut). Les spectres de ces deux produits sont très différents; on observe notamment que le doublet $\underline{P}-N-\underline{CH_3}$ dû au méthyle porté par l'azote lié au système allylique sort à champ fort ($\sim 2{,}5.10^{-6}$, CCl_4) dans le produit de départ et à champ faible ($\sim 2{,}9.10^{-6}$, CCl_4) dans le produit transposé.

Le traitement du carbanion de I soit par un réactif dur (Me_2SO_4) soit par un réactif mou (ICH_3) conduit à une alkylation unique en γ et avec des rendements pratiquement quantitatifs

$$((CH_3)_2N)_2P(=O)N(CH_3)-CH_2CH=CH_2 \xrightarrow[\text{Me}_2\text{SO}_4 \text{ ou ICH}_3]{n\text{C}_4\text{H}_9\text{Li, THF}} ((CH_3)_2N)_2P(=O)N(CH_3)-CH=CH-CH_2-CH_3.$$

L'ènephosphoramide obtenu est de stéréochimie *cis*; peu de temps après isolement ou même encore après distillation il devient *trans*

$$[(CH_3)_2N]_2P(=O)-N(CH_3)-C(H_a)=C(H_b)CH_2CH_3 \quad (cis) \qquad [(CH_3)_2N]_2P(=O)-N(CH_3)-C(H_a)=C(H_b)CH_2CH_3 \quad (trans)$$

(*cis*) (*trans*)

$JH_a-H_b = 10\,Hz$; $JH_b-CH_2 = 8\,Hz$, $JP-H_a = 6\,Hz$, $\delta H_b \sim 4{,}5.10^{-6}$; $\delta H_a \sim 5{,}9.10^{-6}$;

$JH_a-H_b = 14\,Hz$; $JH_b-CH_2 = 8\,Hz$, $JP-H_a = 6\,Hz$, $\delta H_b \sim 4{,}5.10^{-6}$; $\delta H_a \sim 6{,}4.10^{-6}$.

Avec d'autres agents alkylants (Et_2SO_4, $ClCH_2C_6H_5$, etc) on oriente toujours la réaction en γ; si elle n'est que partielle, on récupère parallèlement le produit de départ.

TABLEAU

Produit de départ	Alkylant A–X	Aldéhyde	Rdt en produit distillé
(I)	$C_6H_5CH_2Cl$	$C_6H_5(CH_2)_3CHO$	70
	$_2ClC_6H_4CH_2Cl$	$_2ClC_6H_4(CH_2)_3CHO$	75
	$_4ClC_6H_4CH_2Cl$	$_4ClC_6H_4(CH_2)_3CHO$	74
	$C_8H_{18}Br$	$C_{10}H_{22}CHO$	65
(II)	$C_6H_5CH_2Cl$	$C_6H_5(CH_2)_2CH(CH_3)CHO$	61
(III)	$C_6H_5CH_2Cl$	$C_6H_5CH_2-CH(CH_3)CH_2CHO$	62
	$(CH_3)_2CH(CH_2)_2Br$	$(CH_3)_2CH(CH_2)_2CH(CH_3)CH_2CHO$	65
(IV)	$(CH_3)_2SO_4$	$C_6H_5CH(CH_3)CH_2CHO$	66
	$(CH_3)_2CHCl$	$C_6H_5CH(CH(CH_3)_2)-CH_2CHO$	40
	$BrCH_2CH=CH_2$	$C_6H_5-CH(CH_2CH=CH_2)CH_2CHO$	63

Le temps de métallation de (IV) est identique à celui de (I), notons que le carbanion prend une coloration rouge foncé. Les temps augmentent pour (II) et surtout pour (III). Parallèlement, les rendements d'alkylation décroissent pour (III); nous l'attribuons à l'encombrement du méthyle sur le carbone en γ.

Nous utilisons les ènephosphoramides obtenus sans purification et les hydrolysons par l'acide HCl 2 N. L'hydrolyse est instantanée :

$$[(CH_3)_2N]_2\underset{\underset{O}{\|}}{P}\overset{\overset{CH_3}{|}}{N}-CH=\underset{\underset{R_1}{|}}{C}-\underset{\underset{R_2}{|}}{CH}-A \xrightarrow[\text{éther}]{\text{HCl 2N}} [(CH_3)_2N]_2\underset{\underset{O}{\|}}{P}\overset{\overset{CH_3}{|}}{N}H+CHO-\underset{\underset{R_1}{|}}{CH}\underset{\underset{R_2}{|}}{CH}-A.$$

Le recouvrement p_π-d_π n'engage l'azote que dans un système partiellement conjugué et celui-ci, étant donné la présence des deux autres groupements diméthylamino, conserve son pouvoir mésomère donneur.

Les aldéhydes décrits dans le tableau, isolés par extraction à l'éther, ont tous été distillés.

(*) Séance du 15 juillet 1974.

(¹) P. Savignac et Y. Leroux, *J. Organometal. Chem.*, 57, 1973, p. C 47-C 50.

(²) T. N. Campbell et W. G. Young, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 1947, p. 688; *Ibid*, 69, 1947, p. 3066; W. G. Young, M. Kosmin, R. Y. Mixer et T. N. Cambell, *Ibid.*, 74, 1952, p. 609; W. S. Murphy, R. Boyce et E. A. O'Riordan, *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 4157; J. F. Biellman et J. B. Ducep, *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 33; *Ibid.*, 1969, p. 3707; H. W. Thompson et B. S. Haregï, *J. C. S. Chem. Comm.*, 1973, p. 637; M. Yoshimoto, N Ishida et T. Hiraoka, *Tetrahedron Letters*, 1973, p. 39; K. Oshima, H. Yamamoto et H. Nozaki, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95, 1973, p. 2693; *Ibid.*, 95, 1973, p. 7926; R. J. Anderson, C. A. Henrick et J. B. Siddal, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 1970, p. 135; E. J. Corey et D. E. Cane, *J. Org. Chem.*, 34, 1969, p. 3053; A. Schouteeten, *Thèse*, Paris, 1974.

Laboratoire de Synthèse organique,
ERA,
C. N. R. S. n° 31,
Université Pierre-et-Marie-Curie,
4, *place Jussieu,*
Tour 44-45,
75230 *Paris-Cedex* 05.

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Le férétoside, iridoïde isolé du* Feretia apodanthera *Del.* (Rubiacées). Note (*) de MM. **Pierre Delaveau, Blaise Koudogbo, François Bailleul, Quetin Bognounou** et **Émile Randrianjohany**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Des écorces de racines, sont isolés du mannitol et deux iridoïdes, dont le férétoside, étudié sous forme de dérivé acétylé. Celui-ci comporte un cycle α pyrone insaturé en 6-7 et un cycle penténique. Les carbones 1, 4, et 7 portent respectivement des restes glucosyle, carbométhoxy et méthoxy.

Le *Feretia apodanthera* Del. (*Feretia canthoides* Hiem.) est une Rubiacée arbustive assez largement répandue dans les savanes d'Afrique tropicale. Écorces et bois bénéficient parfois d'une réputation favorable de plante fébrifuge.

Différents échantillons ont été recueillis dans le cercle de Gonsé (Haute-Volta). Les extraits hydroalcooliques obtenus avec les divers organes donnent par réaction avec l'acide chlorhydrique à chaud une coloration bleu-vert d'intensité variable, caractéristique des iridoïdes, les écorces de tiges et de racines étant beaucoup plus riches en iridoïdes que les feuilles et les fruits. Par chromatographie sur couche mince de silice, (solvant : éthanol-chloroforme-eau 50 : 35 : 10 *v*/*v*), sont mis en évidence deux iridoïdes (I_1 et I_2).

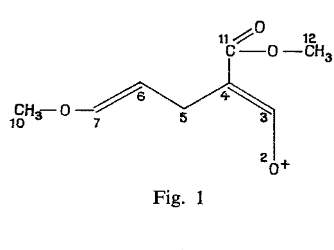


Fig. 1

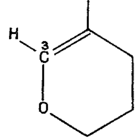


Fig. 2

C'est à partir de 650 g d'écorce de tige que nous avons tenté de les isoler. Il n'a pas été possible de les séparer à l'état natif, mais seulement sous forme de dérivés acétylés.

Le premier de ces constituants possède les caractéristiques physicochimiques suivantes : soluble dans l'éther, le méthanol, l'acétone, insoluble dans l'eau. CCM silice solvant : hexane-éther éthylique 2 : 8 (*v*/*v*), R_f : 0,37 ; F 86-87°C ; ultraviolet λ_{max}^{EtOH} 230 nm ; Infrarouge ν_{max}^{KBr} 1760, 1650, 1440 cm^{-1} ; RMN δ ($CDCl_3$) 2,05 (12 H, s, $-CO-CH_3$) 3,12 (2 H, m, $\overset{|}{\underset{|}{HC}}-\overset{|}{\underset{|}{CH}}$) 3,60 (3 H, s ; $COOCH_3$) 4,20 (3 H, s, OCH_3) 5,80 (1 H, m, $J^{1-9} = 2$ Hz, $O-\overset{|}{CH}-O-Glu$) 5,99 (1 H, m, $J^{5-6} = 2,5$ Hz) 7,45 [1 H, $J^{3-5} = 1,5$ Hz, fragment (*fig.* 2)]. Spectre de masse m/e = 555, 169 (*fig.* 1), 139, correspondant au départ du méthoxy sur le C_{11} [(1), (2), (3)].

Fig. 3. — Férétoside.

Analyse élémentaire : trouvé %, C 52,4; H 5,78; O 41,9; calculé %, pour $C_{25}H_{31}O_{14}$ C 52,3; H 5,7; O 41,5. Le reste glucidique, après hydrolyse acide, est identifié au glucose. L'ensemble de ces données s'apparente à la structure du gardénoside avec cependant une différence qui est l'implantation du méthoxy en 7 au lieu d'être en 6 ou en 8 comme c'est le cas dans la plupart des iridoïdes de cette série. Toutefois on connaît déjà la loganine où le carbone 7 porte une fonction hydroxyle libre et les valtrates où cette dernière est estérifiée [(4), (5)].

A cet iridoïde, qui ne paraît pas avoir été décrit, nous proposons le nom de *férétoside* (*fig.* 3).

L'iridoïde I_2 n'a pas été obtenu en quantité suffisante pour autoriser l'établissement de sa structure.

Au cours de l'extraction des écorces de tige par le méthanol, un produit a été séparé en assez grande abondance (1,2 g) et identifié au mannitol (6).

En outre l'un de nous (F. Bailleul) a isolé des feuilles du même *Feretia* deux alcaloïdes de F respectifs 123°C et 135°C. Les détails expérimentaux seront rapportés ultérieurement en même temps que l'étude de leur structure.

(*) Séance du 22 juillet 1974.

(1) T. W. Bentley, R. A. W. Johnstone et J. Grimshaw, *J. Chem. Soc.*, 1967, p. 2234.

(2) C. Djerassi, T. Nakano, A. N. James, L. M. Zalkow, E. J. Eisenbraun et J. N. Shoolery, *J. Org. Chem.*, 26, 1961, p. 1192.

(3) H. Inouye, S. Saito, H. Taguchi et T. Endo, *Tetrahedron Lett.*, 1969, p. 2347.

(4) A. R. Battersby et W. J. Taylor, *Cyclopentanoid Terpene Derivatives*, Marcel Dekker, New York, 1969.

(5) V. Plouvier et J. Favre-Bonvin, *Phytochem.*, 10, 1971, p. 1697.

(6) W. E. Trevelyan, D. P. Proctor et J. S. Harrisson, *Nature*, 444, 1950, p. 166.

Laboratoire de Phytopharmacologie et Biologie,
Faculté de Pharmacie,
4, *avenue de l'Observatoire,*
75006 *Paris.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Ancrage physicochimique d'un cristal liquide nématique aux interfaces solide-liquide et énergie libre d'adhésion. Hystérésis de mouillage en phase nématique et isotrope.* Note (*) de M. **Jacques Émile Proust** et Mme **Lisbeth Ter-Minassian-Saraga**, transmise par M. Georges Champetier.

La structure homéotrope (H) ou planaire (P) d'un cristal liquide nématique orienté par la surface verre-CTAB est déterminée par la valeur maximale de l'énergie libre d'adhésion (minimum de l'énergie libre interfaciale). Les interactions polaires MBBA-verre jouent le rôle déterminant dans notre système. Dans le cas de la structure planaire, la valeur nulle de l'angle de raccordement mesuré au recul θ_R en phase nématique montre l'existence d'un film épais de cristal liquide sur le verre. La stabilité de ce film serait due à l'énergie élastique de déformation imposée par l'orientation des molécules aux deux interfaces solide-liquide et liquide-vapeur.

I. ANCRAGE PHYSICOCHIMIQUE. — Les couches monomoléculaires orientées de bromure d'hexadécyltriméthyl ammonium (CTAB) à la surface des lames de verre permettent d'obtenir un monocristal de MBBA. L'orientation du monocristal est parallèle à celle du CTAB : planaire ou homéotrope ([1]). L'étude de la variation de l'énergie libre d'adhésion W_a du cristal liquide sur le solide en fonction de la densité superficielle δ^{sv} du CTAB adsorbé a montré que W_a varie linéairement avec δ^{sv} pour un grand domaine de variation de δ^{sv} [([2]) et *fig.* 1].

L'analyse de ces résultats est fondée sur le modèle suivant :

1. Les contributions à W_a des parties de surface verre+CTAB et verre sans CTAB sont additives (ce que l'expérience confirme dans le cas de l'orientation homéotrope où nous avons pu obtenir différents δ^{sv}).

2. On utilise la théorie de Fowkes ([3]) :

$$W_a = W_a^d + W_a^p; \tag{1}$$

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p; \tag{2}$$

$$W_a^d = 2\sqrt{\gamma_L^d \gamma_S^d}, \tag{3}$$

où L désigne le liquide, *s*, le solide, les indices *p* et *d* correspondent aux interactions polaires ou de dispersion; γ désigne l'énergie libre superficielle.

3. On utilise un formalisme introduit par Zettlemoyer dans un cas analogue pour les interactions polaires solide-liquide ([4]) :

$$W_a^p = \delta_{\text{eff}}\, \mu_{\text{eff}}\, E, \tag{4}$$

où E est le champ électrique superficiel du solide, δ_{eff} et μ_{eff} les densités et moments dipolaires efficaces des molécules du liquide qui dépendent de leur orientation par rapport au solide.

4. Il reste sur nos lames de verre « humide » une pellicule d'eau [(3), (5)] ce qui nous autorise à utiliser les valeurs

$$\gamma_s \text{(verre humide)} = 73 \text{ ergs/cm}^2 \ (^5) \qquad \text{et} \qquad \gamma_s^d \text{ (verre humide)} = 22 \text{ ergs/cm}^2 \ (^3).$$

A la saturation du solide par CTAB, $W_a = W_a^d$; on a calculé γ_s^d en utilisant l'isotherme $\delta^{sv} = f(c)$ (1) et l'équation de Gibbs. L'équation (3) permet de déterminer $\gamma^d = 29$ ergs/cm² pour MBBA.

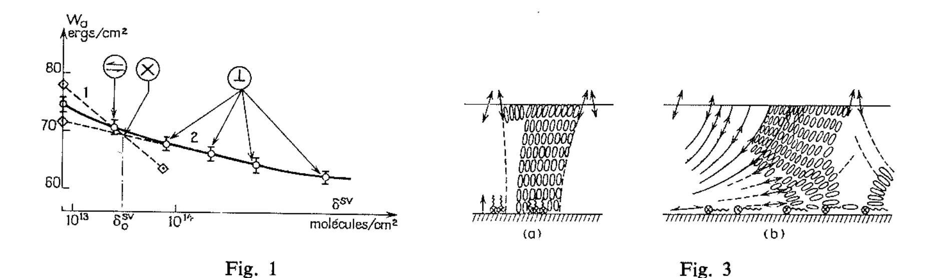


Fig. 1 Fig. 3

Fig. 1. — Variation de l'énergie d'adhésion W_a de MBBA sur le support verre-CTAB en fonction de la densité superficielle δ^{sv} de CTAB.

Fig. 3. — Modèles pour les films de cristal liquide orientés par la surface de verre recouverte de CTAB. *a*– structure homoétrope; *b*– structure planaire. ⊗– molécules de CTAB; ○ molécules de cristal liquide.

L'hypothèse d'additivité des interactions moléculaires et les relations 1, 2, 3, permettent d'évaluer les contributions W_a^p et W_a^d à l'énergie libre d'adhésion MBBA/verre (tableau).

A partir de la valeur de W_a^p pour (MBBA/verre), on déduit E à partir de (4) en utilisant la valeur expérimentale, que nous avons mesurée, du potentiel de surface d'une couche monomoléculaire saturée de MBBA homéotrope étalé sur l'eau,

$$V = 4\,\delta_{\text{eff}}\ \mu_{\text{eff}} = 550 \text{ mV}.$$

On trouve E = 1, 45.10⁵ u. e. s. en très bon accord avec la valeur déterminée par Zettlemoyer (4) pour la silice par la mesure de la chaleur d'immersion dans différents liquides polaires (1, 1.10⁵ u. e. s.).

TABLEAU

Énergies libres d'adhésion MBBA-verre et MBBA-verre+CTAB dans le cas des orientations planaires et homéotropes de MBBA.

État de surface — orientation de MBBA	Verre humide (valeurs calculées ou extrapolées) planaire (ergs/cm²)	Verre humide (valeurs calculées ou extrapolées) homéotrope (ergs/cm²)	CTAB ⇋ planaire (ergs/cm²)	CTAB ⊥ homéotrope (ergs/cm²)
Contribution polaire W_a^p.......	27,6	21,4	0	0
Contribution non polaire W_a^d...	50,6	50,6	62,2	62,5
Énergie d'adhésion W_a........	78,2 (calculée)	72 (extrapolée)	62,2 (calculée)	62,5 (mesurée)

Connaissant E et $\mu_{||}$ [6] et en évaluant δ ($MBBA_{||}$) = 10^{14} M/cm^2, on détermine W_a^p ($MBBA_{||}$-verre) à l'aide de [4].

A partir de la valeur W_a [5] (*fig.* 1) correspondant à l'orientation planaire par laquel on connait la porportion de la surface occupée par CTAB, on détermine les différentes contributions à W_a ($MBBA_{||}$-verre+CTAB) : tableau.

On remarque que W_a^d ($MBBA_{||}/CTAB_{||}$) $\simeq W_a^d$ ($MBBA_{\perp}/CTAB_{\perp}$); ce qui est justifié par le fait que les deux molécules gardent une même orientation relative dans ces deux états.

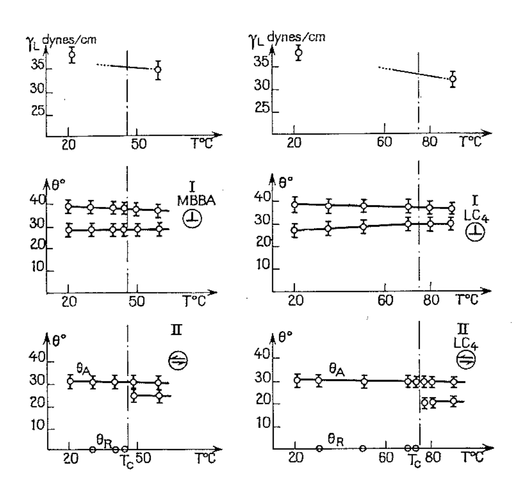


Fig. 2. — Variation avec la température de :
La tension superficielle γ_L
Les angles de raccordement θ_A et θ_R
pour MBBA et LC_4 orientés parallèlement ou perpendiculairement à la surface solide-liquide.

Sur la figure 1, on a porté les droites théoriques correspondant à l'adhésion $W_a = f(\delta)$ dans le cas des orientations homéotropes [2] ou planaires [1].

Si on remarque que l'énergie libre d'adhésion définie classiquement par

$$W_a = \gamma_S + \gamma_L - \gamma_{SL} \tag{5}$$

varie comme $-\gamma_{SL}$, toutes choses égales par ailleurs, l'état stable d'orientation du C. L. sera obtenu pour la valeur minimale de γ_{SL} donc pour la valeur maximale de W_a. Cela explique l'impossibilité d'obtenir l'orientation planaire qui correspondrait à la partie de de la droite 2 pour laquelle $W_{a||} < W_{a\perp}$.

En conclusion, les conditions d'orientation du C. L. sont déterminées par le minimum de l'énergie libre interfaciale. Pour notre système, c'est la différence des énergies d'interaction polaires qui déterminent l'orientation du C. L.

II. Hystérésis de mouillage. — On étudie la variation de W_a en fonction de la température pour deux cristaux liquides : MBBA et la phase IV de « Merck » sur un support solide verre-CTAB de densité superficielle telle que l'orientation des C. L. soit planaire

ou homéotrope. L'étude expérimentale comporte la mesure à T variable de la tension superficielle γ_L et des angles de raccordement à l'avancée θ_A et au recul θ_R du liquide sur le solide (*fig.* 2.).

1. On ne trouve pas de discontinuité de γ_L à la température de clarification T_c. Ce résultat semble en contradiction avec celui donné par Mmes Bouchiat et Langevin [7] qui trouvent une discontinuité importante ($\gamma \simeq 4$ dynes/cm) pour MBBA. Il faut noter que nous mesurons γ_L sur des échantillons de MBBA non orientés et de façon continue quand T varie; les résultats [7] de Mmes Bouchiat et Langevin sont obtenus en présence d'un champ magnétique qui oriente MBBA. Des résultats récents obtenus par ces auteurs montrent que la discontinuité de γ serait très largement inférieure en absence de champ magnétique. La valeur que nous obtenons pour T_c est voisine de celle obtenue par ces auteurs à $T \simeq T_c$ en phase isotrope.

2. θ_A varie très peu et on observe aucune discontinuité à T_c.

θ_R varie peu en phase isotrope ou nématique homéotrope.

On observe sur θ_R une discontinuité très importante à T_c dans le cas de l'orientation planaire. Dans ce cas θ_R est nul à $T < T_c$.

L'excès d'hystérésis (de 2 ergs/cm^2 pour W_a) observé dans ce dernier cas correspond à l'équilibre de la goutte avec un film épais. (Ce film est métastable, θ_R reprend une valeur non nulle après un temps variable généralement de quelques minutes). On attribue l'existence de ce film en équilibre avec la goutte à l'énergie élastique de déformation du film nématique dont les molécules sont orientées presque perpendiculairement à la surface libre [7] et parallèlement à la surface du verre (*fig.* 3.).

(*) Séance du 15 juillet 1974.

(1) J. E. Proust, L. Ter-Minassian-Saraga et E. Guyon, *Sol. States Comm.*, 11, 1972, p. 1227.
(2) J. E. Proust et L. Ter-Minassian-Saraga, *Comptes rendus*, 276 série C, 1973, p. 1733.
(3) F. M. Fowkes, *Adv. Chem. Series*, 43, 1964, p. 99.
(4) A. C. Zettlemoyer, *Adv. Chem. Series*, 43, 1964, p. 88.
(5) E. G. Shafrin et W. A. Zisman, *J. Phys. Chem.*, 76, 1972, p. 3259.
(6) P. Maurel et H. Price, *Farad. Trans.*, 11, 10, 1973, p. 1486.
(7) M. A. Bouchiat et D. Langevin, *Phys. Lett.*, A 34, 1971, p. 331.

Laboratoire de Physicochimie
des Surfaces et des Membranes,
U. E. R.
Biomédicale 81,
Université René Descartes,
45, *rue des Saints-Pères,*
75006 *Paris.*

ÉLECTROCHIMIE. — *Oxydation électrochimique du méthanol sur le platine en solution sulfurique.* Note (*) de Mme **Éliane Momot** et M. **Guy Bronoël**, présentée par M. Georges Champetier.

La connaissance de la valeur du recouvrement en PtOH à la surface d'une électrode de platine, en fonction du potentiel, ainsi que la cinétique d'oxydo-réduction de cet oxyde, nous a permis, ayant proposé plusieurs mécanismes réactionnels pour l'oxydation du méthanol de retenir le plus approprié et d'en déterminer les valeurs des constantes cinétiques d'adsorption et d'oxydation. On conclut qu'aux faibles polarisations, c'est la vitesse de l'étape d'oxydation du méthanol qui est limitative alors qu'aux plus fortes surtensions, c'est la réaction d'adsorption dissociative du méthanol qui commence à limiter le processus global. On peut préciser que l'adsorption du méthanol se fait uniquement sur les sites de platine nu et non sur les sites PtOH, alors que l'oxydation de l'alcool se fait par l'intermédiaire de l'oxyde PtOH présent à la surface de l'électrode.

L'étude de la réaction d'oxydation du méthanol sur le platine a suscité un grand nombre de travaux. Cependant les informations qui peuvent en être tirées sont essentiellement de nature qualitative. Il apparait à travers les résultats de plusieurs auteurs [(1), (2)] que la fixation de l'oxygène sur les espèces adsorbées s'effectue grâce à la réduction de PtOH, qui existe à la surface du platine dans un grand domaine de potentiel. Pour nous il convient, ayant une meilleure connaissance de l'oxydo-réduction du platine dans le domaine où se forme PtOH (3), de reprendre ces études d'une façon plus rigoureuse.

L'essentiel des informations concernant l'oxydation du méthanol peuvent être tirées de l'analyse des résultats obtenus à l'état stationnaire. Dans ces conditions, on obtient une courbe $I = f(E)$ qui présente un maximum à un potentiel de l'ordre de 850 mV/ENH, caractéristique de l'apparition, au-delà de ce potentiel, de PtO qui est considéré, en accord avec de nombreux auteurs comme inhibant la réaction. Dans ces conditions notre analyse va se borner à l'étude du domaine de potentiel allant de 550 mV/ENH à 800 mV/ENH.

En ce qui concerne l'étape initiale d'adsorption dissociative du méthanol à la surface de l'électrode, on est amené à penser raisonnablement qu'il s'agit d'une déshydrogénation partielle, un peu analogue à celle mise en évidence pour les hydrocarbures sur le platine (4). En écrivant les différents schémas réactionnels possibles pour la déshydrogénation, on a constaté que seul le mécanisme impliquant une liaison entre les sites de platine nus et $H-C=0$ peut conduire à des relations entre I et θ_{PtOH} conformes aux résultats obtenus. L'hydrogène, provenant de la déshydrogénation de la molécule de méthanol, peut, quant à lui, s'adsorber sur n'importe quel site libre. En supposant, de plus, cette adsorption du méthanol irréversible on pourra écrire :

(1) $$v_1 = K_1 [CH_3OH] \theta_{Pt},$$

où v_1 est la vitesse élémentaire de cette étape, θ_{Pt} la fraction de surface libre. Dans une deuxième étape on suppose que le radical adsorbé $H-C=O'_{ad}$ réagit avec Pt (OH) suivant

(2) $$Pt(OH) + H-C=O'_{ad} \rightarrow C=O_{ad} + H_2O + Pt,$$

donc

(3) $$v_2 = K_2 \theta_{COH} \theta_{PtOH},$$

dans une dernière étape on a :

(4) $$C{=}O_{ad}+PtOH \rightarrow CO_2+Pt+H^+ + e^-,$$

avec

(5) $$v_3 = K_3\,\theta_{CO}\,\theta_{PtOH}\exp\frac{\alpha_3 F\eta}{RT}.$$

Ces deux dernières réactions sont supposées irréversibles.

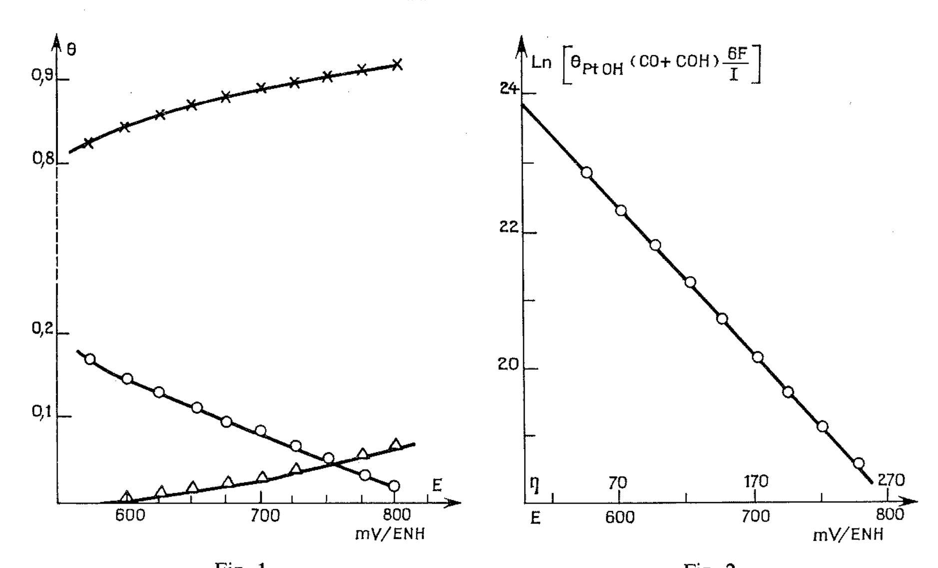


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Valeur des recouvrements en fonction du potentiel :
○ : θ_{PtOH} ; △ : θ_{Pt} ; × : $(\theta_{CO}+\theta_{COH})$.

Fig. 2. — Variation de Ln $[\theta_{PtOH}(\theta_{CO}+\theta_{COH})(6\,F/I)]$ en fonction de la surtension.

Parallèlement à ces réactions on a

(6) $$3\,H_{ad} \rightarrow 3\,H^+ + 3\,e$$

et

(7) $$2\,Pt+H_2O \rightarrow 2\,PtOH+2\,H^+ + 2\,e.$$

Compte tenu de la vitesse importante relative à l'oxydation de l'hydrogène adsorbé sur le platine, cette étape ne peut être limitative de la réacttion d'électrode et le recouvrement en hydrogène adsorbé doit être négligeable par rapport aux autres recouvrements. Il en résulte que

(8) $$\theta_{Pt}+\theta_{CO}+\theta_{COH}+\theta_{PtOH} \neq 1.$$

En ce qui concerne la vitesse d'oxydation du platine on a montré (³) que cette réaction pouvait être exprimée sous la forme

(9) $$v_4 = K_0\frac{\overrightarrow{K}}{\overleftarrow{K}}\,\theta_{Pt}\exp\frac{\alpha_4 P\eta_4}{RT}\exp\gamma'\,\theta_{PtOH},$$

avec

$$\eta_4 = E - E_{eq(Pt/PtOH)},$$

la valeur de $K_0 (\vec{K}/\vec{K}) = K_4$ est de l'ordre de $7{,}90.10^{-10}$ cm.s^{-1} si on suppose que le $\Delta\vec{G}$ d'adsorption des molécules d'eau est supérieur à 1 kcal.mol^{-1}, α_4 a une valeur de 0,5 et γ' une valeur de 30. A l'état stationnaire $v_4 = I/3$ F. Donc, suivant le mécanisme envisagé pour la première étape, et en tirant θ_{Pt} de la relation (1) :

$$\text{(10)} \qquad \text{Ln}\frac{2K_1[CH_3OH]}{K_4} - \frac{\alpha_4 F \eta_4}{RT} = \gamma' \theta_{PtOH}.$$

A partir de la relation (10) on peut tirer, pour chaque potentiel, les valeurs de θ_{PtOH}, θ_{Pt}, $(\theta_{CO}+\theta_{COH})$ (*fig.* 1), et dégager la valeur de la constante $K_1 [CH_3OH]$, en posant que, dans tout le domaine étudié θ_{PtOH} a nécessairement une valeur inférieure au recouvrement en Pt (OH) qui existerait au même potentiel, lorsque le système est dépourvu de méthanol. On constate que les valeurs de K_1 satisfaisant à ces conditions sont comprises entre 5,3 et $7{,}5.10^{-9}$ cm.s^{-1} soit en moyenne une valeur de 6.10^{-9} cm.s^{-1}. Il est alors possible de vérifier si les valeurs trouvées pour K_1 et θ_{PtOH} sont compatibles avec l'expression de θ_{PtOH} qui peut être tirée en combinant les équations (1), (3), (5) et (8) :

$$\text{(11)} \qquad 2\theta_{PtOH} = \left(1 - \frac{I}{6FK_1[CH_3OH]} \pm \sqrt{\left(1 - \frac{I}{6FK_1[CH_3OH]}\right)^2 - \frac{4I}{6F}\left(\frac{1}{K_2} + \frac{1}{K_3}\exp - \frac{\alpha_3 F \eta}{RT}\right)}\right),$$

$[1-(I/6\,FK_1[CH_3OH])]$ est calculable, on peut alors écrire :

$$\text{(12)} \qquad \theta_{PtOH}\left[1 - \theta_{PtOH} - \frac{I}{6FK_1[CH_3OH]}\right]\frac{6F}{I} = \frac{1}{K_2} + \frac{I}{K_3}\exp - \frac{\alpha_3 F \eta}{RT} = y_{(E)},$$

où $y_{(E)}$ est connu. Si $1/K_2$ est petit devant $1/K_3 \exp -(\alpha_3 F \eta/RT)$, on doit alors obtenir une droite en traçant Ln $y_{(E)} = f(\eta)$. Ce qui est vérifié sur la figure 2. On tire $\alpha_3 = 0{,}55$ et $K_3 = 4.10^{-11}$ cm.s^{-1}. Ces résultats indiquent, compte tenu de la précision des mesures que la constante K_2 doit être, au moins, 20 fois plus élevée que la valeur maximale K_3 esp $(\alpha_3 F \eta/RT)$, soit supérieure à $1{,}65.10^{-7}$ cm.s^{-1}.

En combinant l'expression (10) avec l'expression (12), on obtient l'expression générale du courant :

$$\text{(13)} \qquad \frac{I}{6F} = \frac{\left\{(1/4) - \{(1/2)-(1/\gamma') \times [\text{Ln}(2K_1[CH_3OH]/K_4) - (\alpha_4 F \eta_4/RT)]\}^2\right\}}{\left\{(1/\gamma')[\text{Ln}(2K_1[CH_3OH]/K_4) - (\alpha_4 F \eta_4/RT)] \times (1/K_1[CH_3OH]) + (1/K_3)\exp -(\alpha_3 F \eta/RT)\right\}}.$$

Compte tenu des valeurs trouvées pour K_1, K_3 et α_4, on constate que la variation de I, aux faibles surtensions, est due pour une grande part à la variation du terme $1/K_3.\exp\text{-}(\alpha_3 F \eta/RT)$. Pour une surtension plus anodique le terme

$$\frac{1}{\gamma'}\left(\text{Ln}\frac{2K_1[CH_3OH]}{K_4} - \frac{\alpha_4 F \eta_4}{RT}\right)\frac{1}{K_1[CH_3OH]}$$

n'est plus négligeable devant $1/K_3.\exp(\alpha_3 F \eta/RT)$, l'activation électrochimique devenant importante. Ceci montre pourquoi, jusqu'à un potentiel de l'ordre de 675 mV on obtient, d'une façon approchée, une relation de Tafel.

Il apparaît donc, surtout aux faibles polarisations que c'est la vitesse de l'étape (4), oxydation de CO en CO_2 qui est limitative. Aux plus fortes surtensions c'est la réaction d'adsorption dissociative du méthanol qui commence à limiter le processus global.

La valeur trouvée pour la constante cinétique K_1 impliquant la déshydrogénation de la molécule de méthanol, permet de déterminer le $\overrightarrow{\Delta G}$ d'adsorption du méthanol puisque

$$K_1 = KT/h . p\, n_0/\mathcal{N} . \exp - \frac{\overrightarrow{\Delta G}}{RT}. \tag{14}$$

On trouve pour $\overrightarrow{\Delta G}$ une valeur de l'ordre de $14\,\text{kcal.mol}^{-1}$.

En définitive, ces résultats montrent qu'un catalyseur sera actif vis-à-vis de la réaction d'oxydation du méthanol s'il possède, d'une part, des sites permettant la déshydrogénation et d'autre part des sites recouverts d'un oxyde labile comme Pt (OH), un oxyde plus fortement lié amenant une diminution de la vitesse globale de réaction.

(*) Séance du 22 juillet 1974.

(1) G. Belanger et A. K. Vijh, 4 *th International Symposium on Fuell Cells*, Anvers, octobre 1972,
(2) V. S. Bagotsky et Yu B. Vassilyev, *Electrochim. Acta*, 12, 1967, p. 1323.
(3) E. Momot et G. Bronoël, *J. Chim. Phys.*, 70, 1973, p. 175.
(4) M. Bonnemay, G. Bronoël, D. Doniat, J. C. Pesant et D. Lefebvre, *Comptes rendus*, 269, série C. 1969, p. 375.

Laboratoire d'Electrolyse du C. N. R. S.,
1, *place Aristide-Briand,*
92190 *Bellevue.*

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Mécanisme de polymérisation anionique des N-carboxyanhydrides d' α-aminoacides.* Note (*) de MM. **Hikaru Sekiguchi** et **Gérard Froyer**, transmise par M. Georges Champetier.

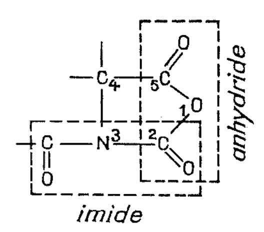
La polymérisation du N-carboxyanhydride de l'acide α-aminoisobutyrique catalysée par la triéthylamine est accélérée par addition de composés du type imide, ce qui justifie la structure du corps intermédiaire préconisée par le mécanisme dit « au monomère activé ».

Pour expliquer la croissance moléculaire, nous apportons cependant quelques modifications à ce mécanisme et proposons un schéma réactionnel supposant une attaque de l'oxanion monomère sur le groupement carbonyle en C-2, suivie d'un basculement par effet mésomère de l'espèce attaquante vers le carbonyle en C-5 et de libération du gaz carbonique.

Deux mécanismes distincts sont connus pour la polymérisation des N-carboxyanhydrides d'α-aminoacides (dénommés ci-après NCA), suivant que la réaction est amorcée par des composés à hydrogène mobile (eau, amines primaires, par exemple) ou catalysée par des substances aprotoniques (amines tertiaires, hydroxydes, alcalins, etc.).

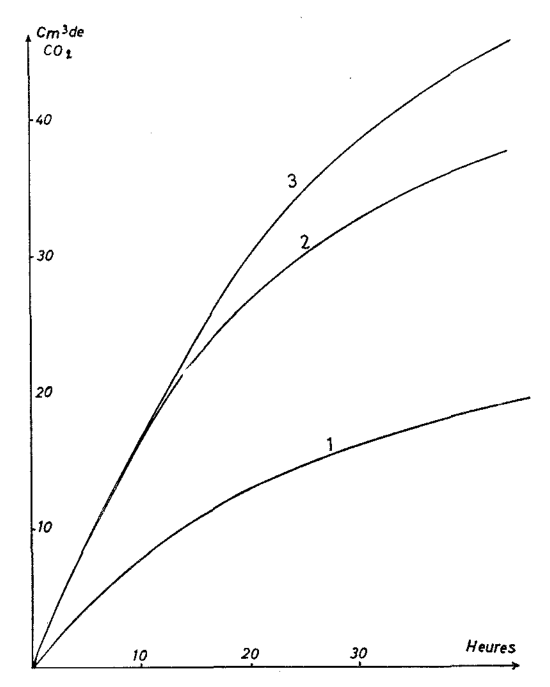
Bamford et son école ([1]) et, plus tard, Szwarc ([2]) proposent le mécanisme dit « au monomère activé » pour expliquer ce deuxième type de polymérisation; selon ce mécanisme un anion NCA se forme par un équilibre des réactifs et il attaque une molécule de monomère « neutre » (non ionisée) à la position C-5 ce qui conduit à l'ouverture du cycle et au départ du gaz carbonique. La propagation se fait, d'après ces auteurs, par attaque du même monomère ionisé sur le motif cyclique terminal du polymère. Ce mécanisme ressemble d'ailleurs d'une façon frappante à celui de la polymérisation anionique de lactame ([3]), comme cela a été déjà signalé par quelques auteurs [([4]), ([5])].

Le mécanisme « au monomère activé », dont le principe est largement accepté à ce jour, laisse cependant persister quelques doutes quant aux détails de la réaction de propagation. Il reste en effet à prouver (1) que le corps intermédiaire de la polymérisation comporte un motif cyclique terminal NCA fixé sur le groupement carbonyle du motif aminoacide précédent, (2) que le groupement carbonyle en C-5 est le plus électrophile de tous les carbonyles présents et (3) que l'anion NCA porte sa charge négative sur l'azote.



Pour le premier point, Shalitin ([6]) avait suggéré de préparer un dérivé N-acylé de NCA et d'amorcer la polymérisation en l'ajoutant au mélange réactionnel. La synthèse réussie, rapportée par Dyer et coll. ([7]) et reprise par Reibel et Spach ([8]), n'a cependant pu être reproduite par ces derniers. En tout cas, si le corps intermédiaire est effectivement du type N-acyl NCA, il n'est pas évident que la réaction se fasse sur le groupement carbonyle en C-5 comme le souhaitent les auteurs précédents.

En effet, des trois groupements carbonyle (l'un exocyclique et les deux autres endocycliques en C-2 et en C-5), c'est le carbonyle endocyclique en C-2 qui doit être le plus réactif, puisqu'il est retenu d'un côté par la liaison délicate d'un imide N–CO, et de l'autre côté par la liaison réactive d'un anhydride, O–CO. L'attaque du « monomère activé » (anion NCA) doit par conséquent avoir lieu, du moins de façon prépondérante, sur ce carbonyle.



Effet de l'addition de composés imide sur la polymérisation du NCA.

Courbe 1 : NCA seul.
Courbe 2 : N-acétyl α-pyrrolidone (II).
Courbe 3 : acétyl-3 méthyl-1 hydantoine (III).

Conditions de polymérisation : 1,0 g de NCA d'acide α-amino-isobutyrique dans 4,0 ml d'acétonitrile sec à 20°C. Catalyseur : triéthylamine, 3,0 % en mole par rapport au NCA, imide (II) ou (III) : 2,0 % en mole.

Pour étudier ce problème, nous avons choisi premièrement comme monomère le NCA de l'acide α-aminoisobutyrique, et deuxièmement à la place du dérivé N-acylé du NCA (I), suggéré par Shalitin ([6]), les dérivés N-acétylés de certains amides cycliques, du type imide et de ce fait amorceurs de la polymérisation anionique de lactames dans les circonstances comparables, à savoir N-acétyl α-pyrrolidone (II) et acétyl-3 méthyl-1 hydantoïne (III). La figure représente un exemple des résultats obtenus avec ces composés imides.

(I) (II) (III)

Ces résultats montrent le rôle joué par le groupement imide dans la polymérisation anionique des NCA. Ils indiquent que la polymérisation passe effectivement par le stade de formation *in situ* d'un N-acyl NCA, qui sert ensuite d'amorceur pour la croissance moléculaire, comme prévu par les auteurs précédents. De plus, ils montrent que ces groupements imide sont plus réactifs que le groupement anhydride du monomère NCA envers l'attaque anionique par le monomère « activé », ce qui appuie notre hypothèse accordant la plus grande réactivité au groupement carbonyle en C-2.

C'est ainsi que nous sommes conduits à supposer une espèce anionique du NCA ayant sa charge négative sur l'atome d'oxygène (oxanion NCA). En effet, une mésomérie peut exister entre les deux formes du monomère ionisé : nitranion et oxanion. La forme d'oxanion est d'ailleurs connue dans le cas des lactames ([9]).

Ainsi, nous proposons, selon les remarques ci-dessus, le mécanisme de propagation que voici :

Dans notre interprétation, l'anion NCA attaque, sous la forme d'oxanion et non de nitranion, le groupement carbonyle en C-2 et non celui en C-5 du motif cyclique terminal, et l'espèce attaquante bascule vers le carbonyle en C-5 du motif attaqué, à l'aide de l'atome d'azote, par suite d'une série de transfert électronique par mésomérie. Ces déplacements des électrons sont promus par le départ du gaz carbonique; aucune dépolymérisation ne peut se produire après que la dernière étape soit achevée.

Suivant la réactivité relative des trois groupements carbonyle, il peut se produire, avec une certaine probabilité, de « mauvaises attaques », c'est-à-dire des attaques de l'oxanion NCA sur les autres groupements carbonyle que celui en C-2, ou de « mauvais basculements », autres que celui vers le carbonyle en C-5. Des attaques sous la forme du

nitranion sont également concevables comme réactions secondaires. Toutes ces variantes se soldent cependant ou bien par la réaction « normale » (cas de l'attaque du carbonyle en C-5 par le nitranion NCA), ou bien par un échange de motif cyclique (transacylation), ou encore par la libération du motif attaquant (retour au système d'avant la réaction).

Notre mécanisme par l'oxanion est en fait une version perfectionnées du mécanisme « au monomère activé » de Bamford et de Szwarc. Il peut expliquer la formation de différents produits secondaires qu'arrive aussi à interpréter ce dernier, et, de plus, il élimine certains problèmes que comporte l'ancien mécanisme.

(*) Séance du 22 juillet 1974.

(1) C. H. BAMFORD et H. BLOCK, *J. Chem. Soc.*, 1961, p. 4989 et 4992; C. H. BAMFORD et H. BLOCK, dans *Polyamino Acids, Polypeptides and Proteins* (M. A. STAHMANN, Ed.), Wisconsin University Press, Madison, 1962, p. 65.

(2) M. SZWARC, *Adv. Polymer Sci.*, 4, 1965, p. 1.

(3) G. CHAMPETIER et H. SEKIGUCHI, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 108; H. SEKIGUCHI, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 1835; G. CHAMPETIER et H. SEKIGUCHI, *J. Polymer Sci.*, 48, 1960, p. 309.

(4) M. SZWARC, *loc. cit.* (*voir* p. 48); M. SZWARC, *Proceedings of International Symposium on Macromolecules*, Prague, Butterworth Publ., Londres, 1967, p. 131.

(5) Y. SHALITIN, dans *Ring-Opening Polymerization* (K. C. FRISCH et S. L. REEGEN, Ed.), Marcel Dekker, New York, 1969, chap. 10, p. 421.

(6) Y. SHALITIN, *loc. cit.* (*voir* p. 471).

(7) E. DYER, F. L. MC CARTHY, R. L. JOHNSON et E. V. NAGH, *J. Org. Chem.*, 22, 1957, p. 78.

(8) L. REIBEL et G. SPACH, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 1025.

(9) S. CHRZCZONOWICZ et M. WLODARCZYK, *Makromol. Chem.*, 48, 1961, p. 135; H. TANI et T. KONOMI, *J. Polymer Sci.*, Part A-1, 6, 1968, p. 2295.

Laboratoire de Chimie macromoléculaire,
associé au C. N. R. S.,
n° 24,
E. S. P. C. I.,
10, *rue Vauquelin,*
75231 *Paris-Cedex* 05.

CHIMIE STRUCTURALE. — *Structure cristalline du chlorhydrate d'isa-azaüroline.* Note (*) de M. **Philippe Bassinet** et Mme **Claudette Bois**, transmise par M. Georges Champetier.

Dans la littérature trois composés sont décrits comme étant des dérivés de l'oxatriazine-1.2.4.5. L'étude structurale par la diffraction des rayons X montre que l'un d'eux, l'isa-azaüroline, est en fait l'hydroxylamino-3 hydroxy-4 triazole-1.2.4.

Dans le cadre d'une étude (1) des produits de cyclisation des dioximes de diacyl-azoïque, nous présentons les résultats concernant l'isa-azaüroline. Cette dernière, de formule brute $C_2H_4N_4O_2$ est préparée sous forme de chlorhydrate à partir de HC (NOH) – N = N – CH (NOH) (2).

Les dimensions de la maille monoclinique sont les suivantes :

$$a = 5{,}572 \pm 0{,}004\,\text{Å},$$

$$b = 9{,}016 \pm 0{,}007\,\text{Å},$$

$$c = 6{,}266 \pm 0{,}015\,\text{Å},$$

$$\beta = 95°4 \pm 0°2,$$

groupe spatial $P\,2_1$,

densité mesurée 1,6 ± 0,1,

densité calculée avec Z = 2 : 1,61.

Les intensités diffractées ont été enregistrées sur goniomètre de Weissenberg, par rotation autour de l'axe $\vec{a}$, et mesurées au microdensitomètre intégrateur « Flying spot ». L'absorption a été négligée.

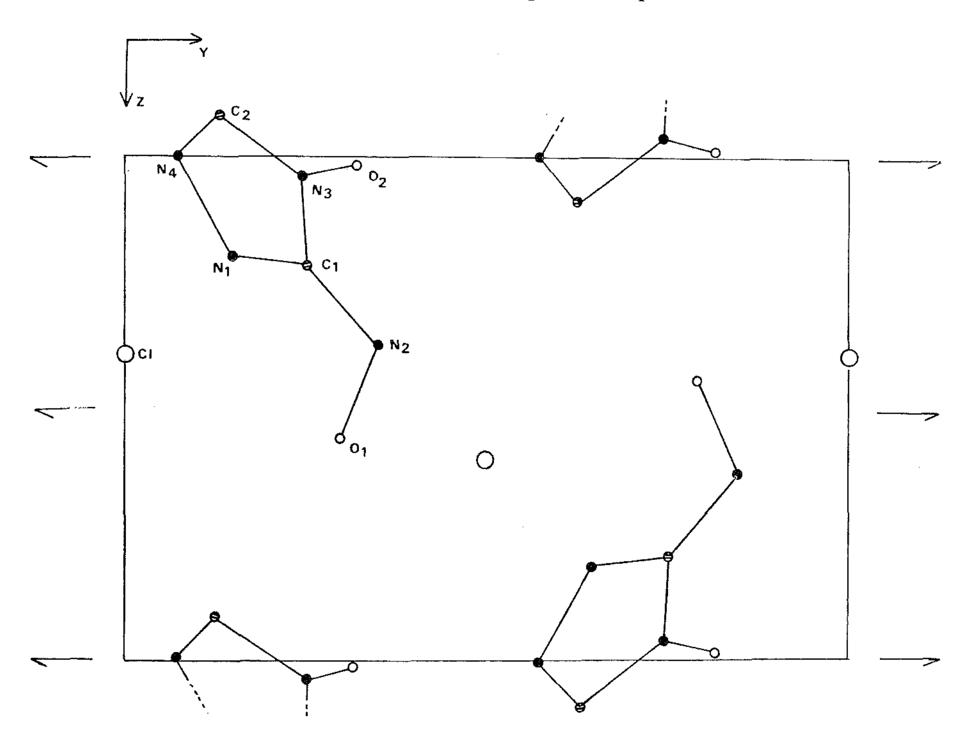
L'enregistrement d'une strate $h\,0\,l$ a permis la remise à l'échelle commune des différentes strates $h_0\,k\,l$.

TABLEAU I

Coordonnées atomiques et paramètres U_{ij} ($\times 10^3$) *intervenant dans l'expression du facteur de température* $\exp[-2\pi^2(U_{11}\,a^{*2}\,h^2+U_{22}\,b^{*2}\,k^2+U_{33}\,c^{*2}\,l^2+2\,U_{12}\,a^*\,b^*\,hk+2\,U_{13}\,a^*\,c^*\,hl+2\,U_{23}\,b^*\,c^*\,kl)]$

	x/a	y/b	z/c	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Cl	0,5291 (6)	0,0	0,3942 ( )	20 (3)	35 (1)	23 (1)	1 (2)	–5 (1)	2 (1)
O (1)	1,034 (2)	0,295 (1)	0,558 (1)	40 (5)	43 (5)	24 (4)	– 8 (4)	–9 (3)	3 (3)
O (2)	0,524 (2)	0,321 (1)	0,014 (2)	19 (4)	48 (5)	48 (5)	6 (4)	–6 (3)	17 (4)
N (1)	1,058 (2)	0,146 (1)	0,191 (2)	31 (6)	30 (5)	30 (5)	11 (4)	3 (4)	– 4 (4)
N (2)	0,896 (2)	0,349 (1)	0,373 (1)	30 (6)	35 (5)	17 (4)	5 (5)	–8 (3)	– 4 (4)
N (3)	0,737 (2)	0,244 (1)	0,036 (1)	33 (6)	23 (4)	23 (4)	– 4 (4)	–3 (4)	4 (4)
N (4)	1,003 (3)	0,069 (1)	–0,001 (2)	56 (7)	40 (6)	34 (5)	6 (6)	7 (5)	–13 (4)
C (1)	0,892 (2)	0,252 (1)	0,211 (2)	22 (6)	21 (5)	20 (5)	0 (4)	–2 (4)	2 (5)
C (2)	0,807 (2)	0,128 (1)	–0,089 (2)	59 (8)	31 (6)	17 (5)	– 2 (6)	+3 (5)	– 7 (4)

La structure a été résolue par la méthode de l'atome lourd. Les coordonnées x et z du chlore (coordonnée y choisie arbitrairement égale à 0) ont été déterminées à partir de la fonction de Patterson tridimensionnelle. Des calculs de densité électronique ont fait apparaître tous les atomes ainsi que ceux de la structure énantiomorphe et des calculs d'angles et de distances ont permis de choisir les pics atomiques.



Projection de la structure suivant a

En fin d'affinement, le facteur de reliabilité portant sur les 590 réflexions mesurables était de 0,08. Le tableau I donne les coordonnées des atomes et les paramètres d'agitation thermique anisotrope (les écarts-type portent sur le dernier chiffre et sont portés entre parenthèses). Les longueurs des liaisons et les angles de valence, ainsi que leurs écarts-type sont reportés dans le tableau II.

TABLEAU II

Longueurs des liaisons et angles de valence

O (1)—N (2)	1,41 (1) Å	N (2)—C (1)	1,34 (1_5) Å
O (2)—N (3)	1,37 (1)	N (3)—C (2)	1,39 (1_5)
N (1)—N (4)	1,40 (1_5)	N (3)—C (1)	1,34 (1_5)
N (1)—C (1)	1,34 (1_5)	N (4)—C (2)	1,29 (2)
N (4)—N (1)—C (1)	109°8 (9)	N (1)—N (4)—C (2)	105° (1)
O (1)—N (2)—C (1)	111°2 (9)	N (1)—C (1)—N (2)	125°1 (9)
O (2)—N (3)—C (1)	123°3 (9)	N (1)—C (1)—N (3)	106°7 (9)
O (2)—N (3)—C (2)	127°6 (9)	N (2)—C (1)—N (3)	128° (1)
C (1)—N (3)—C (2)	107°9 (9)	N (3)—C (2)—N (4)	110° (1)

TABLEAU III

Plan moyen des atomes

Atomes inclus dans le calcul	Distance au plan (Å)	Atomes non inclus	Distance au plan (Å)
N (1)......................	—0,003	O (1)	—0,456
N (2)......................	0,010	O (2)	—0,186
N (3)......................	0,007	–	=
N (4)......................	0,010	–	–
C (1)......................	—0,010	–	–
C (2)......................	—0,006	–	–

Équation du plan moyen dans le système d'axes : OX confondu avec $\vec{a}$, OY avec $\vec{b}$, OZ tel que le trièdre OXYZ soit trirectangle et direct (l'unité est l'angström), $0{,}600\,X+0{,}638\,Y-0{,}482\,Z = 3{,}616$.

On constate que les atomes d'azote et de carbone sont coplanaires (tableau III), on ne peut donc exclure pour la molécule un certain caractère aromatique; les longueurs des liaisons, compte tenu des écarts-type, sont compatibles avec cette éventualité.

Chaque ion chlorure participe à trois liaisons hydrogène :

$$Cl''\ldots H-O'\ (2) \qquad 3{,}02\ \text{Å},$$
$$Cl''\ldots H-N\ \ (2) \qquad 3{,}20\ \text{Å},$$
$$Cl''\ldots H-O'''\ (1) \qquad 3{,}06\ \text{Å},$$

L'indice ′ correspond à l'opération de symétrie $x,\ y,\ 1+z$.

L'indice ″ correspond à l'opération de symétrie $1-x,\ 1/2+y,\ 1-z$.

L'indice ‴ correspond à l'opération de symétrie $x-1,\ y,\ z$.

L'existence des liaisons hydrogène, le fait que 0 (1) et 0 (2) ne soient pas coplanaires avec les atomes de carbone et d'azote, laissent à penser que la formule du chlorhydrate d'isa-azaüroline est la suivante :

mais d'autres formes mésomères sont envisageables. Cette formule est en accord avec les propriétés physico-chimiques de l'isa-azaüroline en solution. Il convient donc de rejeter la formule d'oxatriazine (hétérocycle à 6 chaînons dont 3 azotes et 1 oxygène) admise jusqu'alors ([3]).

(*) Séance du 29 juillet 1974.

([1]) P. BASSINET, J. PINSON et J. ARMAND, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 189 et références citées.
([2]) H. WIELAND et H. HESS, *Chem. Ber.*, 42, 1909, p. 4187.
([3]) R. L. MC KEE, *The chemistry of heterocyclic compounds* (*Five and six membered compounds with nitrogen and oxygen*, A. WEISSBERGER, Interscience Publishers, New York, 1962, p. 459).

P. B. :
Laboratoire Physicochimie des solutions,
Université Paris VI,
8, *rue Cuvier,*
75230 *Paris-Cedex* 05;

C. B. :
Laboratoire de Recherche
de Chimie systématique,
Université Paris VI,
8, *rue Cuvier,*
75230 *Paris-Cedex* 05.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Séparation d'halogénures sur résines organoantimoniées.* Note (*) de MM. **Henry Chermette**, **Claude Martelet**, Mme **Denise Sandino** et M. **Jean Tousset**, présentée par M. Gaston Charlot.

La séparation sélective du fluorure est possible au moyen d'une résine échangeuse d'ions possédant des groupements polyphénylantimoine à ses sites actifs. Les principaux procédés de synthèse et les propriétés analytiques les plus importantes de ces résines sont discutées.

La complexation des halogénures à l'aide d'organoéléments des groupes (IV *b*) et (V *b*) permet leur séparation par extraction par solvant [(1) à (5)]. Pour le fluorure, la séparation est quantitative et sélective dans une large gamme de pH (6). La fixation de tels groupements organométalliques, en particulier les organoantimoniés, sur un polymère réticulé devrait conduire à la formation d'un résine échangeuse d'anions spécifique des halogénures possédant un ordre de rétention inverse de celui de résines commerciales généralement utilisées à de telles fins (7).

Parmi les nombreux dérivés envisagés dans nos études d'extraction par solvant [(1), (2), (8)], les espèces triphénylantimoine (V) nous ont semblé être les mieux adaptées pour servir de motifs actifs dans une colonne chromatographique. Plusieurs procédés d'obtention d'une colonne échangeuse sont alors possibles (3) :

Le plus simple consiste à remplir simplement une colonne de façon homogène avec le dérivé organoantimonié. Compte tenu de sa faible solubilité en phase aqueuse (10^{-6} M) le diiodure de triphénylantimoine semble bien convenir. De fait, en milieu acide 1 N, la fixation des fluorure, chlorure et bromure est totale. Un échange isotopique de l'iodure est également possible. Dans la gamme de pH comprise entre les valeurs 4 et 6, seul le fluorure est fixé. Cette méthode de séparation est analogue à celle des fixateurs inorganiques (9) bien que le mécanisme soit ici typiquement de l'échange d'ions et que les phénomènes d'adsorption soient de faible importance.

Le deuxième procédé envisagé est une adsorption du complexant organoantimonié (dihalogénure de triphénylantimoine) sur un support inerte tel que le polytétrafluoroéthylène, la cellulose, l'alumine ou des billes de verre poreuses. Dans ce cas la capacité d'échange de la colonne obtenue est faible.

Une troisième méthode consiste à charger directement un polymère en cours de polymérisation avec le dérivé organoantimonié. En préparant le polystyrène chargé de dichlorure de triphénylantimoine (V), on obtient une résine sélective du fluorure, mais présentant un nombre faible de sites actifs. Avec la triphénylstibine comme charge, il est possible d'obtenir des résines de polystyrène chargées jusqu'à 10 % en poids. Le traitement par l'eau oxygénée de la résine, dont la granulométrie moyenne est de 500 µm, permet en faisant passer l'antimoine au degré d'oxydation 5 d'apporter à la résine sa capacité d'échange.

La limite des techniques précédentes conduit à envisager la greffe d'un motif organoantimonié sur une résine support de granulométrie bien définie. La résine de base choisie

est un polystryène chlorométhylé (DIA « Prosim »). Deux procédés pour fixer les motifs actifs ont été expérimentés :

(*a*) *Synthèse de type Friedel et Craft.* — Il s'agit d'une condensation directe en présence de chlorure d'aluminium de la triphénylstibine et du support chlorométhylé

$$R-CH_2Cl+(C_6H_5)_3Sb \xrightarrow{[AlCl_3]} R-CH_2-Sb^+(C_6H_5)_3Cl^-$$

(R = polystyrène).

On obtient de la sorte une résine de type stibonium, très efficace vis-à-vis des ions fluorure; cependant l'examen au microscope des grains de la résine obtenue montre une altération profonde provoquée par le traitement thermique en cours de synthèse. L'analyse élémentaire du produit obtenu montre la présence de 1 antimoine pour 5 motifs chlorométhylés.

(*b*) *Synthèse lithienne.* — Les dérivés organométalliques du groupe (V *b*) sont aisément clivés par le lithium dans le tétrahydrofuranne

$$(C_6H_5)_3Sb+2\,Li \xrightarrow{[THF]} (C_6H_5)_2SbLi+C_6H_5Li.$$

La condensation en présence de polystyrène chlorométhylé conduit à une résine de type stibine tertiaire

$$R-CH_2Cl+(C_6H_5)_2SbLi \rightarrow RCH_2Sb(C_6H_5)_2+LiCl.$$

Un traitement ultérieur par l'eau oxygénée ou l'iode moléculaire permet de faire passer l'antimoine au degré d'oxydation 5. Le marquage de l'antimoine avec l'antimoine-124 permet d'évaluer le rendement de la synthèse à 5 %.

TABLEAU

Rétention d'halogénures par des échangeurs organométalliques

Acidité du milieu — Halogénure Type de colonne	pH < 4				4 < pH < 7			
	F^-	Cl^-	Br^-	I^-	F^-	Cl^-	Br^-	I^-
Diiodure de triphénylantimoine.	●	●	●	◍	●	○	○	○
Dichlorure de triphénylantimoine.	●	◍	○	○	●	○	○	○
Billes de verre imprégnées de triphénylstibine en milieu oxydant	●	●			●			
Billes de verre imprégnées de chlorure de triéthylsilane....	●	○	○	○	○	○	○	○
Polystyrène chargé par la triphénylstibine en milieu oxydant...	●	◍			○			
Diiodure de diphénylméthylpolystyrylantimoine (V).........	●	◍	○		●			

● rétention totale; ◍ rétention partielle; ○ rétention nulle.

Les principaux résultats sont rassemblés sur le tableau. La fixation et l'élution des divers halogénures ont été suivies ([3]) à l'aide d'électrodes spécifiques et surtout par marquage à l'aide des radioéléments ^{18}F, ^{34}Cl, ^{36}Cl, ^{121}I, ^{131}I dont l'obtention a déjà été reportée ([11]). L'élution a été réalisée en général à l'aide de solutions diluées d'ammoniaque.

CONCLUSION. — Les résines synthétisées à partir de polystyrène chlorométhylé et de triphenylstibine permettent une séparation quantitative du fluorure alors que les résines commerciales usuelles sont mieux adaptées aux halogénures plus lourds. Cependant, des phénomènes de dégradation dont l'étude est en cours apparaissent après quelques régénérations de l'échangeur et une amélioration dans la stabilité de ces résines reste à apporter. Néanmoins, du fait de sa sélectivité, ce type d'échangeur d'ions, particulièrement intéressant pour concentrer le fluor en vue de dosage, semble promis à un développement certain.

M[me] R. Barathieu a préparé de nombreuses résines. Le C. E. A. en la personne de M. G. Baudin, chef de la Section Chimie analytique, s'est intéressé et nous a fourni son aide dans nos recherches.

(*) Séance du 8 juillet 1974.

(1) C. MARTELET, *Thèse Doct. Sci.*, Université de Lyon, 1973.
(2) H. CHERMETTE, *Thèse Doct. Sci.* Université de Lyon, 1973.
(3) D. SANDINO, *Thèse Doct. Sci.*, Université de Lyon, 1974.
(4) M. BENMALEK, *Thèse Spécialité* (3e *cycle*), Université de Lyon, 1972.
(5) R. BOCK et H. J. SEMMLER, *Z. Anal. Chem.*, 230, 1967, p. 161.
(6) M. BENMALEK, H. CHERMETTE, C. MARTELET, D. SANDINO et J. TOUSSET, *J. Radioanal. Chem.*, 16, 1973, p. 215.
(7) J. INCZEDY, *Analytical applications of ions exchangers*, Pergamon Press, New York, 1966.
(8) M. BENMALEK, H. CHERMETTE, C. MARTELET, D. SANDINO et J. TOUSSET, *J. Organometal. Chem.*, 67, 1974, p. 53.
(9) F. GIRARDI et *all.*, *J. Radioanal. Chem.*, 5, 1970, p. 141.
(10) D. WITTENBERG et H. GILMAN, *J. Org. Chem.*, 23, 1958, p. 1063.
(11) H. CHERMETTE, C. MARTELET, D. SANDINO et J. TOUSSET, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 34, 1972, p. 1627.

Institut de Physique nucléaire,
Université Claude Bernard Lyon-I
et IN 2 P 3,
43, *boulevard du* 11-*Novembre*-1918,
69621 *Villeurbanne.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude du spinelle* $Cu_{1-x}Ti_2S_4$ ($0 \leqq x \leqq 0,44$).

Note (*) de Mlle **Nicole Le Nagard** et M. **Ouri Gorochov**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le spinelle direct $Cu_{1-x}Ti_2S_4$ présente un large domaine de non stœchiométrie ($0 \leq x \leq 0,44$). L'étendue de ce domaine est définie à partir des variations du paramètre cristallin « a » et de la masse spécifique « d ». Les propriétés électriques de monocristaux obtenus par la méthode du « transport en phase gazeuse » indiquent un comportement métallique.

En 1956, Hahn et coll. (1) avaient préparé le spinelle $CuTi_2S_4$ et avaient montré qu'il s'agissait d'un spinelle direct de paramètre $a = 9,88$ Å. Plus récemment Bouchard et coll. (2) par une étude des propriétés électriques et thermoélectriques sur un matériau fritté ont mis en évidence les propriétés métalliques de ce composé. En 1967 des travaux

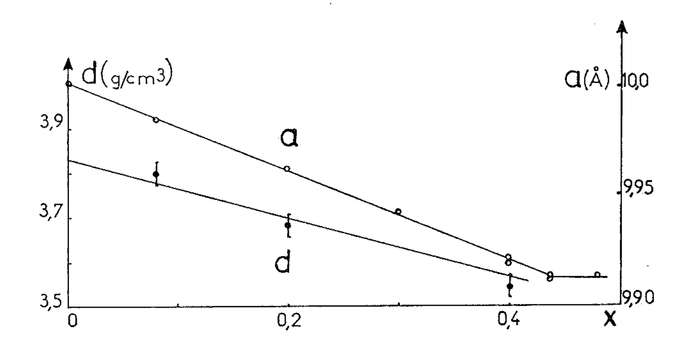


Fig. 1. — $Cu_{1-x}Ti_2S_4$. Valeurs du paramètre cristallin « a » et de la masse spécifique « d » (valeurs calculées dans l'hypothèse d'une structure lacunaire en cuivre : trait plein et valeurs expérimentales) en fonction de x.

de Van Maaren et coll. (3) excluaient l'existence d'une transition supraconductrice pour $CuTi_2S_4$ dans le domaine T > 0,05 K. J. Goodenough [(4), (5)] a pu proposer un modèle de structure de bandes basé sur l'analyse de ces résultats expérimentaux. Dans ce modèle la conductivité métallique est interprétée par l'existence d'une bande t_{2g} partiellement remplie. Nous avons synthétisé ce matériau et nous avons cherché à compléter les résultats antérieurs obtenus sur des poudres par une étude de monocristaux.

Nous préparons préalablement les sulfures Cu_2S et Ti_2S_3 par réaction des éléments ultra-purs (Cu = 99,999 %; Ti = 99,95 % et S = 99,9999 %). Puis les deux sulfures pulvérulents sont mélangés en proportions convenables avec l'excès de soufre nécessaire à l'obtention de la composition désirée. Ces réactions sont conduites en ampoules de silice scellées sous une pression résiduelle inférieure à 10^{-3} Torr. L'ampoule de silice est portée à une température de 700°C pendant 10 jours puis trempée à cette température. La poudre ainsi synthétisée est homogène et ne contient aucune trace de phases étrangères

observable par radiocristallographie. La préparation des poudres de composition moins riche en cuivre s'effectue de façon analogue à partir de Cu_2S et d'une composition TiS_{2-y} :

$$\left(y\,Cu_2S + TiS_{2-y} = \frac{1}{2}Cu_{4y}Ti_2S_4;\; y = \frac{1-x}{4}\right).$$

L'étude par diffraction des rayons X (méthode de Guinier Cu K_{α_1}) montre que le paramètre « a » varie de façon continue pour $0 \leq x \leq 0{,}44$ (*fig.* 1). La variation de masse spécifique coïncide avec l'existence d'une solution solide lacunaire en cuivre (*fig.* 2).

Par la méthode dite du « transport en phase gazeuse » en utilisant l'iode comme agent de transport il a été possible de préparer des monocristaux de dimension convenable pour l'étude des propriétés électriques. Dans le tableau I nous résumons les conditions

TABLEAU I

Conditions de synthèse des monocristaux

Essai n°	Composition de la poudre initiale	T_1 (°C) (**)	T_2 (°C) (**)	Composition des cristaux	Dimensions et aspect des cristaux	Agent de transport	Durée du transport
1....	$CuTi_2S_4$	750	650	$Cu_{1-x}Ti_2S_4$	Octaèdre 0,5 mm	I_2 5 mg/cm³	7 jours
2....	$CuTi_2S_4$	660	550	Néant	–	I_2 5 mg/cm³	15 jours
3....	$CuTi_2S_4$ Cu_2S 5 mg de Cu_2S pour 100 mg $CuTi_2S_4$	750	650	$Cu_{1-x}Ti_2S_4$	Octaèdre 0,1 mm	I_2 5 mg/cm³	15 jours
4....	$CuTi_2S_4$	800	700	(*)		Cl_2 60 Torr à 20°C	20 jours
5....	$CuTiS_2$	690	650	$Cu_{1-x}Ti_2S_4$	Octaèdre 0,5 mm	I_2 5 mg/cm³	10 jours
6....	$CuTiS_2$	820	760	$CuTiS_2$	plaquettes 4×2×0,7 mm³	I_2 1 mg/cm³	21 jours
7....	$CuTiS_2$	800	700	(*)	–	I_2 1 mg/cm³	20 jours

(*) Des cristaux de compositions $Cu_{1-x}Ti_2S_4$ et $CuTiS_2$ se forment dans la poudre.

(**) La température T_1 est mesurée à l'extrémité du tube où se trouve initialement la poudre, la partie médiane est portée à la température T_2.

de transport et les résultats obtenus. L'analyse des monocristaux à l'aide de la microsonde Castaing (tableau II) nous a révélé que, quelles que soient les conditions de synthèse,

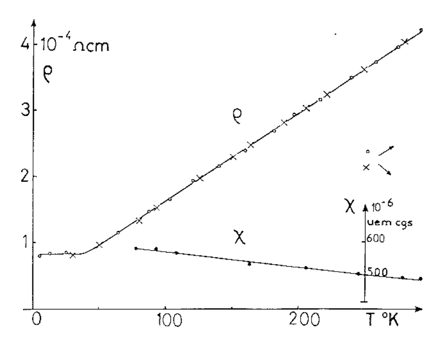


Fig. 2. — $Cu_{1-x}Ti_2S_4$ susceptibilité molaire χ en u. é. m. C. G. S. par mole et résistivité électrique en fonction de la température.

nous obtenons toujours des monocristaux lacunaires en cuivre. Cette particularité a limité l'étude sur monocristaux aux compositions déficitaires en cuivre.

TABLEAU II

Analyse des monocristaux (Microsonde Castaing)

Essai n°	Valeurs	Cu (%)	Ti (%)	S (%)	%
5.....	Expérimentales	10	34	44	88 (*)
5.....	Expérimentales	9	34	43	86 (*)
	Calculées pour $CuTi_2S_4$	22	33	45	100

(*) L'analyse a montré la présence d'iode en faible proportion.

Notre étude confirme les résultats de Bouchard et coll. ([2]). La figure 2 représente la résistivité de $Cu_{0,5}Ti_2S_4$ en fonction de la température et la loi de Grüneisen est particulièrement bien suivie. Le signe de la tension de Hall concorde avec les mesures de tension Seebeck antérieures et confirme le type n des porteurs de charges majoritaires. La

TABLEAU III

Propriétés physiques des monocristaux de formule $Cu_{0,5}Ti_2S_4$.

Épaisseur des cristaux	Résistivité ρ 10^{-4} Ω.cm T = 300 K	T = 78 K	Constante de Hall R_H ($cm^3.C^{-1}$) (300 K)	Mobilité de Hall μ_H ($cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$) (300 K)
600 μ......	4,20	1,30	$6,25.10^{-4}$	1,5
350 μ......	2,55	1,10	$5,80.10^{-4}$	2,27
333 μ......	2,60	1,15	$4,50.10^{-4}$	1,73

susceptibilité magnétique molaire corrigée au diamagnétisme rapportée à une formule $CuTi_2S_4$ est de 500 u.e.m. C.G.S. $mole^{-1}$, valeur représentant le paramagnétisme de

Pauli [$\chi = 2\,\mu_B^2\,N(E)$]. La susceptibilité décroît légèrement lorsque x augmente et pour une composition donnée lorsque la température augmente de 77 à 300 K (*fig.* 2).

L'ensemble de nos résultats peut être interprété dans le cadre du schéma de bande proposé par J. Goodenough [(4), (5)].

(*) Séance du 1er juillet 1974.

(1) H. Hahn et B. Harder, *Z. anorg. allgem. chem.*, 288, 1956, p. 257.
(2) R. J. Bouchard, P. A. Russo et A. Wold, *Inorg. Chem.*, 4, 1965, p. 685.
(3) M. H. Van Maaren, G. M. Schaffer et F. K. Lotgering, *Phys. Letter*, 25, (3), p. 238-9, 1967.
(4) J. B. Goodenough, *J. Phys. Chem. Solids*, 30, 1969, p. 261-280.
(5) J. B. Goodenough, *Colloques Internationaux du C. N. R. S.*, 157, 1967, p. 263.

Laboratoire de Chimie minérale structurale,
associé au C. N. R. S.,
Faculté des Sciences pharmaceutiques et biologiques,
Université René Descartes,
4, *avenue de l'Observatoire,*
75270 *Paris-Cedex* 06.

CHIMIE MINÉRALE. — *Mécanismes de réaction du tungstate Y et du ψ-métatungstate en milieux aqueux. Application à la mise en évidence de polytungstates mixtes avec le zirconium et le titane.* Note (*) de Mlle **Françoise Chauveau** et M. **Pierre Roelens,** présentée par M. Georges Chaudron.

Il a été observé que la réactivité et les mécanismes de réaction de W^{VI} avec un réactif quelconque dépendent de la nature de l'espèce tungstique réagissante.

MÉCANISME DE RÉACTION DU TUNGSTATE Y ET APPLICATIONS. — Rappelons que le tungstate Y (1) de formule $(HW_{12}O_{39})^{V-}$ est une variété instable et très labile d'isopolytungstate.

Son équilibre avec la variété ψ-métatungstique [(1), (2), (3)] de formule $[W_{12}O_{39}]^{VI-}$ a été étudié en fonction de la température (4). La réaction Wy → ψ.méta est irréversible à température ordinaire.

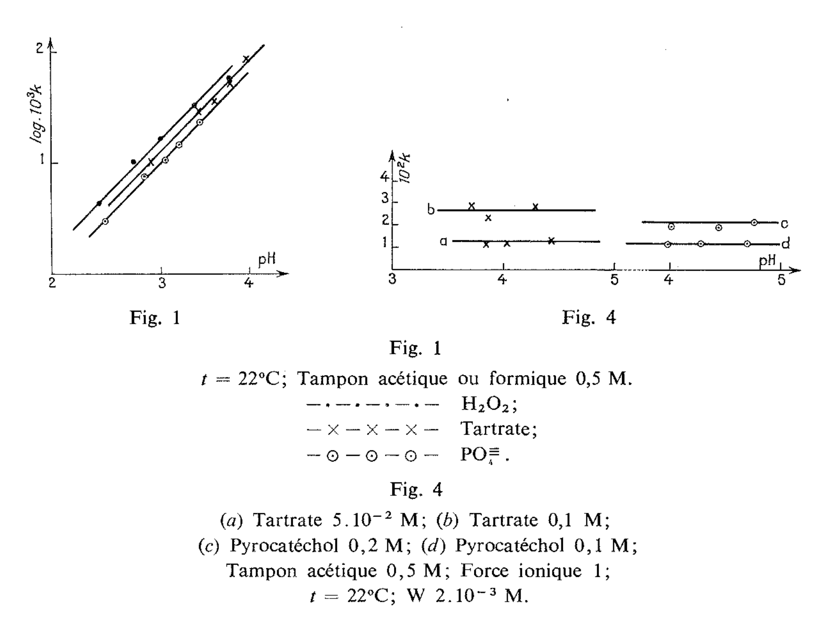


Fig. 1

Fig. 4

Fig. 1

$t = 22°C$; Tampon acétique ou formique 0,5 M.

—·—·—·— H_2O_2;

—×—×—×— Tartrate;

—⊙—⊙—⊙— $PO_4^{\equiv}$.

Fig. 4

(*a*) Tartrate 5.10^{-2} M; (*b*) Tartrate 0,1 M;
(*c*) Pyrocatéchol 0,2 M; (*d*) Pyrocatéchol 0,1 M;
Tampon acétique 0,5 M; Force ionique 1;
$t = 22°C$; W 2.10^{-3} M.

A cette température il disparait rapidement et la réaction est suivie aisément par mesure de densité optique dans l'ultraviolet à 322 nm (1). Il est donc tout indiqué de faire réagir W^{VI} sous forme de tungstate Y entre pH 2 et 3 pour mettre en évidence de nouveaux complexes tungstiques.

Au cours de l'étude de nombreuses réactions nous avons constaté que la vitesse était du premier ordre par rapport au tungstate Y, du premier ordre également par rapport aux ions OH^- et d'ordre 0 par rapport au réactif, donc pratiquement indépendante de la concentration et de la nature du réactif (à condition d'opérer dans les mêmes conditions).

Les courbes de log $10^3 k = f(\mathrm{pH})$ (*fig.* 1) correspondant à une première série d'expériences réalisées avec le tartrate, le phosphate de sodium et H_2O_2 vérifient bien la loi énoncée ci-dessus.

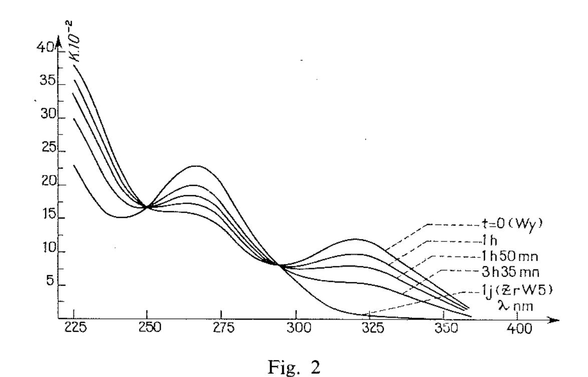


Fig. 2

Wy 2.10^{-3} M+Zr 6.10^{-4} M; Tampon sulfurique 0,5 M; pH 1,62.

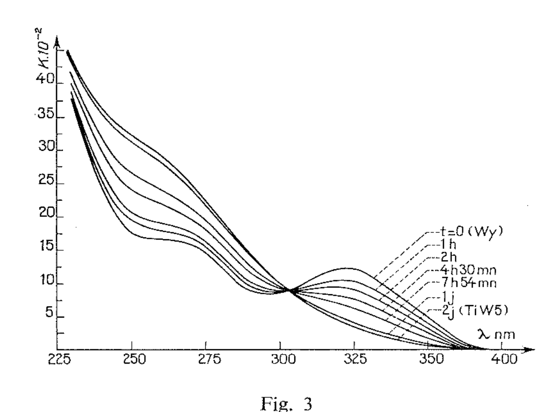


Fig. 3

Wy 2.10^{-3} M+Ti 6.10^{-4} M; Tampon sulfurique 0,5 M; pH 1,54.

Les composés résultant de ces réactions sont le complexe bitartré $[WO_3T_2]^=$ (6) le 11 phosphotungstate $[PW_{11}O_{39}]^{VII-}$ [(7), (8)] et l'ion peroxydé incolore $[W_2O_7\underline{O}_2]^=$ (5).

Une autre série d'expériences réalisées dans des tampons sulfuriques de pH 2, nous a permis de mettre en évidence des polytungstates mixtes à rapport W/M = 5 (M = Zr^{IV} ou Ti^{IV}) par réactions de Zr^{IV} et Ti^{IV} sur le tungstate Y [*voir* spectres obtenus pendant la réaction (*fig.* 2 et 3)]. La loi cinétique est toujours la même (*voir* tableau ci-dessous).

TABLEAU

Réactif.......	Zr 2.10^{-3} M	Zr 4.10^{-4}	P 10^{-3} M	P = 0
k (min⁻¹).....	$4,75.10^{-3}$	$4,71.10^{-3}$	$4,95.10^{-3}$	$2,36.10^{-3}$

W était 2.10^{-3} M, le tampon 0,5 M et la température 22°C.

Par ailleurs, nous avions montré antérieurement que la vitesse de transformation du tungstate Y en ψ-métatungstate était aussi du premier ordre par rapport au tungstate Y et aux ions OH^-. Dans les deux cas, il faut donc supposer une réaction en plusieurs étapes, la première lente commune aux deux catégories de réactions étant une décondensation qui conduit à la formation d'une variété isopolytungstique Z instable et très réactive, la réaction II (*voir* ci-dessous) étant très rapide.

Voici les mécanismes que nous proposons dans les deux cas :

1° En l'absence d'élément étranger $W_Y \rightarrow \psi$-méta :

(I) $$W_y + OH^- \underset{k'_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} Z,$$

(II) $$Z \xrightarrow{k_2} \psi\text{-méta}.$$

Par application du principe de l'état stationnaire à l'intermédiaire Z, on aboutit à l'expression suivante :

$$-\frac{d\,|W_y|}{dt} = k_1 \frac{k_2}{k'_1 + k_2} |W_y|.|OH^-|,$$

le terme $k_2/(k'_1 + k_2)$ étant nécessairement inférieur à 1.

2° En présence d'un élément étranger A (métal ou coordinat), le schéma réactionnel est le suivant :

(I) $$W_y + OH^- \underset{k'_1}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} Z,$$

(II) $$Z \xrightarrow{k_2} \psi\text{-meta},$$

(III) $$Z + A \xrightarrow{k_3} AW$$ (AW désigne le complexe tungstique).

D'après l'expérience, la réaction (III) n'est pas réversible.

Par le même raisonnement que dans le cas précédent, on aboutit à l'expression

$$-\frac{d\,|W_y|}{dt} = k_1 \frac{k_3\,|A|}{k'_1 + k_2 + k_3\,|A|} |W_y|.|OH^-|.$$

D'après l'expérience, $k_3 > k_2$ et $k_3 \gg k'_1$ et le deuxième facteur entrant dans l'expression de la vitesse est pratiquement égal à 1.

On peut donc écrire :

$$-\frac{d\,|W_y|}{dt} = k_1 |W_y|.|OH^-|.$$

Cette expression traduit bien le fait qu'en présence de A, la cinétique est la même que dans la simple transformation du W_y en ψ-méta, mais avec une constante de vitesse supérieure (*voir* tableau).

Toutes ces réactions ont été réalisées en milieu tampon et à force ionique à peu près constante. Enfin, il a été vérifié que la vitesse était indépendante de la nature de l'anion du sel qui constitue le milieu tampon.

Par contre, la nature du cation intervient en fonction de son aptitude à donner des paires d'ions avec l'anion W_y.

MÉCANISME DE RÉACTION DU ψ-MÉTATUNGSTATE. — Le ψ-métatungstate beaucoup moins labile que le tungstate Y dont il provient, précède à son tour le tungstate X [11] dernier stade avant l'aboutissement au métatungstate suivant le schéma : ψ-méta → X → métatungstate. La réaction ψ-méta → X étant très lente à température ordinaire (les premières traces de X ne sont décelables qu'après 24 h), on peut étudier les cinétiques de réaction du ψ-métatungstate avec certains réactifs tels que, le tartrate de sodium et le pyrocatéchol les réactions, étant terminées avant 24 h.

Les vitesses observées sont du premier ordre par rapport au ψ-métatungstate. L'ordre par rapport au réactif a été déterminé en utilisant celui-ci en grand excès et à différentes concentrations, il est de 1. Contrairement à ce qui est observé dans le cas du tungstate Y, la vitesse est indépendante des ions OH^- (voir *fig.* 4) (L = pyrocatéchol). Le pyrocatéchol donne le complexe jaune connu $[WO_2L_2]^=$ [[9], [10]].

La cinétique de réaction du ψ-métatungstate peut s'expliquer par un mécanisme du type suivant :

$$\psi\text{-méta}+\mathrm{L} \underset{k'_1}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} \mathrm{B} \text{ équilibre rapide de constante K,}$$

$$\mathrm{B} \overset{k_2}{\rightarrow} \mathrm{C} \text{ étape lente,}$$

$$\mathrm{C}+\mathrm{L} \overset{k_3}{\rightarrow} \text{produit final, étape rapide.}$$

Un intermédiaire rouge a pu effectivement être mis en évidence par cinétique en flux stoppé lorsque L = pyrocatéchol.

Sa concentration restant très faible pendant toute la réaction comme on a pu le vérifier, le principe de l'état stationnaire est alors applicable à B et l'étape lente est déterminante.

On obtient :

$$V = k_2 |B| = k_2 K |A|.|L|.$$

(*) Séance du 1er juillet 1974.

(1) F. CHAUVEAU, M. BOYER et B. LE MEUR, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 479.
(2) P. SOUCHAY, *Ann. Chim.*, 18, 1943, p. 73.
(3) M. BOYER, P. SOUCHAY et F. CHAUVEAU, *Rev. Chim. min.*, 10, 1973, p. 711.
(4) M. BOYER et P. SOUCHAY, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 2073.
(5) F. CHAUVEAU et P. SOUCHAY, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 168.
(6) YEU KI HENG, *J. Chim. Phys.*, 33, 1936, p. 356.
(7) L. MALAPRADE, *Ann. Chim.*, 11, 1929, p. 159.
(8) P. SOUCHAY, *Ann. Chim.*, 20, 1945, p. 80.
(9) B. LE MEUR et F. CHAUVEAU, *Bull. Soc. chim. Fr.*, n° 12, 1970, p. 3834.
(10) KENNETH KUSTIN et SANG TSUEN LIU, *Inorg. Chem.*, 12, n° 10, 1973, p. 2362.
(11) P. SOUCHAY, F. CHAUVEAU et B. LE MEUR, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1401.

Laboratoire de Chimie IV,
associé au C. N. R. S. n° 146,
Université de Paris VI,
8, *rue Cuvier,*
75005 *Paris.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Variation de l'anisotropie optique du bromure de poly-N-butyl-4-vinylpyridinium en fonction de la nature du solvant.* Note (*) de MM. **Michel Tricot**, **Claude Houssier** et **Francis Debeauvais**, transmise par M. Georges Champetier.

Le signe et la grandeur de l'anisotropie optique du bromure de poly-N-butyl-4-vinylpyridinium ont été déterminés dans différents solvants par mesures de biréfringence d'écoulement et de biréfringence électrique. Le changement de signe observé en fonction de la nature du solvant et de la concentration doit être attribué à des modifications de la conformation du polyélectrolyte et de la biréfringence de forme.

Dans le cadre d'une étude plus vaste tendant à décrire les conformations de polyélectrolytes de synthèse à faible concentration ([1]), nous avons été amenés à examiner la biréfringence de sels de poly-N-alkylvinylpyridinium.

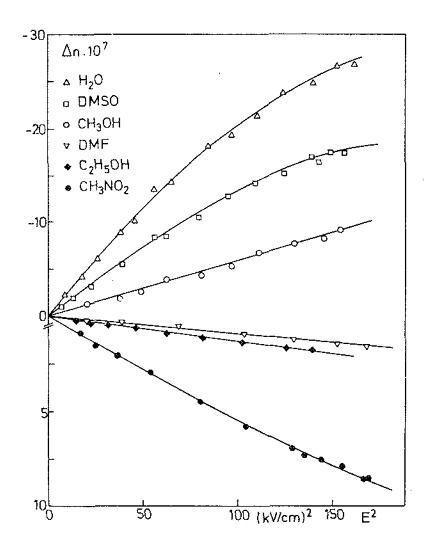


Fig. 1. — Variation de la biréfringence électrique en fonction du carré du champ électrique pour l'échantillon 4 PVP. BuBr IV_E dans différents solvants.

Différents auteurs ont antérieurement signalé la possibilité d'étudier ce type de polyélectrolyte en milieu aqueux par biréfringence d'écoulement, tant en ce qui concerne l'anisotropie optique que la variation de l'angle d'extinction en fonction du gradient de vitesse [([2]), ([3])]. L'augmentation de l'orientation intrinsèque avec la dilution traduit l'extension du polyion suite à la répulsion électrostatique.

Une étude récente en biréfringence électrique indique que ces polyélectrolytes en milieu aqueux montrent une forte anisotropie négative ([1]). Nous allons examiner l'influence de la nature du solvant sur l'anisotropie. Deux échantillons de bromure de poly-N-butyl-4-vinylpyridinium ont été étudiés : 4 PVP. BuBr IV_D et IV_E dont les masses moléculaires

moyennes sont respectivement $\overline{M}_v = 9{,}5$ et $10{,}85.10^5$; le taux de quaternarisation est de 92 % et la polydispersité $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ est voisine de 1,2.

Nous avons mesuré la biréfringence électrique de l'échantillon 4 PVP.BuBr IV_E suivant une technique rapportée précédemment (4) à la concentration de 1 mg/cm³. La figure 1 montre que, si la variation de la biréfringence en fonction du carré du champ électrique

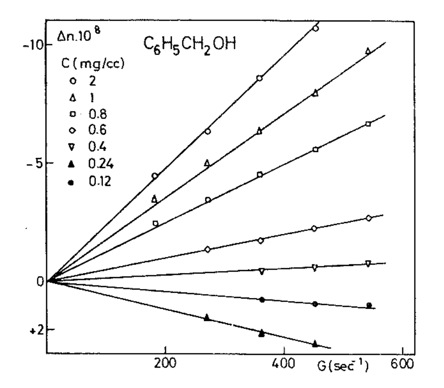


Fig. 2. — Variation de la biréfringence d'écoulement en fonction du gradient de vitesse pour le 4 PVP.BuBr IV_D dans l'alcool benzylique.

atteint progressivement la saturation dans l'eau et le diméthylsulfoxyde (DMSO), elle suit au contraire la loi de Kerr dans la majorité des autres solvants organiques. Le trait essentiel qui apparaît dans la figure 1 est le changement de signe de la biréfringence qui est négative dans l'eau, le méthanol et le DMSO, mais qui devient positive dans l'éthanol, le nitrométhane et le diméthylformamide. Étant donné que nous ne pouvons accéder au terme optique par extrapolation à champ électrique infini lorsque la biréfringence électrique obéit à la loi de Kerr, nous avons tenté de l'obtenir en faisant appel à la méthode de biréfringence d'écoulement.

Nous avons utilisé à cet effet un appareil à détection photoélectrique très sensible; la technique de mesure et de calcul est décrite dans la littérature [(5), (6)]. Les résultats de biréfringence d'écoulement obtenus au moyen de l'échantillon 4 PVP.BuBr IV_D confirment en tous points les changements de signe déterminés en biréfringence électrique. Il faut noter que la variation de la biréfringence d'écoulement reste linéaire (*fig.* 2) dans tout le domaine de concentration étudié en fonction gradient de vitesse G ($G < 600\ s^{-1}$).

Par ailleurs, les courbes d'orientation correspondantes s'extrapolent normalement à 45° de la direction d'écoulement et ne présentent pas d'anomalies pouvant indiquer soit la présence d'agrégats, soit une polydispersité notable (7).

Un effet de concentration particulier apparaît dans le DMSO et l'alcool benzylique : la biréfringence, négative à haute concentration, décroît progressivement lorsque la concentration diminue et devient positive aux très faibles concentrations (*fig.* 3). Il faut par ailleurs signaler qu'un comportement analogue dans le DMSO a été observé par biréfringence électrique. Le choix de l'alcool benzylique comme solvant se justifie par le fait que son indice de réfraction se rapproche fortement de l'indice du polymère, ce qui réduit l'importance de la contribution d'anisotropie de forme.

Nous pouvons présenter une interprétation du changement de signe de la biréfringence en fonction de la nature du solvant; l'absence d'anomalies dans l'allure des courbes d'orientation rend très peu probable l'explication de changement de signe par la présence d'agrégats. Nous devrons rechercher l'origine de ce changement de signe de l'anisotropie optique dans une modification conformationnelle importante du polyélectrolyte en fonction de la nature du solvant.

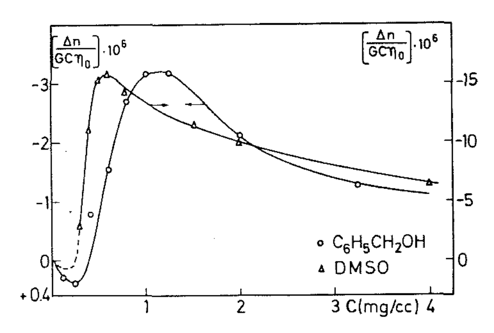


Fig. 3. — Influence de la concentration sur la biréfringence totale mesurée dans le diméthylsulfoxyde et l'alcool benzylique.

La biréfringence totale $[\Delta n]$ du 4.PVP BuBr IV_D :

$$[\Delta n] = \lim \left[\frac{\Delta n}{G c \eta_0} \right]_{G \to 0} \qquad (\eta_0 \text{ est la viscosité du solvant})$$

a été déterminée à différentes concentrations dans l'eau et le nitrométhane. Par analogie avec le traitement des données viscosimétriques, les valeurs de $[\Delta n]$ ont été extrapolées à concentration nulle en portant en graphique $[\Delta n]^{-1/2}$ en fonction de $c^{1/2}$. Les valeurs de la biréfringence réduite $[\Delta n]_{\text{mes}}$:

$$[\Delta n]_{\text{mes}} = \lim \left[\frac{\Delta n}{G c \eta_0} \right]_{C \to 0}^{C \to 0}$$

sont respectivement de $-1\,275.10^{-6}$ et de $+45.10^{-6}$ $cm^4.s^2.g^{-2}$ pour l'eau et le nitrométhane.

Pour estimer la valeur de la biréfringence intrinsèque $[\Delta n]_i$, il faudra tenir compte de la contribution de biréfringence de forme liée à une distribution non-isotrope des segments et des unités monomériques dans le volume de la macromolécule. Selon la théorie de Tsvetkov [(8), (9)], il est possible de calculer les contributions de macroforme $[\Delta n]_f$ et de microforme $[\Delta n]_{fs}$ au moyen des indices de réfraction du polymère et du solvant et des paramètres hydrodynamiques.

Connaissant la somme des contributions de forme, toujours de signe positif dans le cas de bâtonnets ou d'ellipsoïdes allongés, nous pouvons déterminer la biréfringence intrinsèque au moyen de la relation

$$[\Delta n]_{\text{mes}} = [\Delta n]_i + [\Delta n]_f + [\Delta n]_{fs}.$$

Le calcul montre que la biréfringence intrinsèque et par suite l'anisotropie optique du segment statistique sont toutes deux négatives dans l'eau et dans le nitrométhane, en bon accord avec la structure du polyélectrolyte et l'orientation du noyau hétérocyclique perpendiculaire au grand axe de la macromolécule. Le signe positif de la biréfringence observé dans le nitrométhane peut donc être expliqué par une prépondérance de l'anisotropie de forme sur l'anisotropie intrinsèque; la valeur nettement plus faible de cette dernière doit être attribuée à une modification conformationnelle du polyélectrolyte qui passe d'une structure de bâtonnet semi-rigide en milieu aqueux à une structure beaucoup plus compacte et plus flexible en milieu solvant organique.

Par contre, le changement de signe de la biréfringence en fonction de la concentration dans le diméthylsulfoxyde et l'alcool benzylique n'a pas reçu d'explication valable à l'heure actuelle; des investigations expérimentales supplémentaires seront nécessaires pour élucider ce problème.

(*) Séance du 29 juillet 1974.

(1) M. Tricot, *Thèse*, Liège, 1974.
(2) R. M. Fuoss et R. Signer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 5872.
(3) D. O. Jordan, A. R. Mathieson et M. R. Porter, *J. Polymer Sci.*, 21, 1956, p. 463.
(4) C. Houssier et E. Fredericq, *Biochem. Biophys. Acta*, 120, 1966, p. 113.
(5) J. Leray, G. Scheibling et P. Gramain, *J. Chim. Phys.*, 60, 1963, p. 1396.
(6) P. Gramain, *Thèse*, Strasbourg, 1966.
(7) F. Debeauvais, P. Gramain et J. Leray, *J. Polymer. Sci.*, C 16, 1968, p. 3993.
(8) V. N. Tsvetkov, S. Ya. Lubina, V. Ye. Bychkova et I. A. Strelina, *Vysokomol. soyed*, 8, 1966, p. 846.
(9) E. Penzel, F. Debeauvais, P. Gramain et H. Benoit, *J. Chim. Phys.*, 67, 1970, p. 471.

M. T. et C. H. :
Laboratoire de Chimie physique,
Université de Liège (Sart-Tilman),
Belgique;

F. D. :
C. N. R. S.,
Centre de Recherches sur les Macromolécules,
6, *rue Boussingault,*
67083 *Strasbourg-Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Influence de la concentration et de la température sur la réaction photochimique de l'acétophénone dans l'éthyl benzène.* Note (*) de MM. **Jean-Claude Negrel**, **Toussaint Mercuri** et **André Guillemonat**, transmise par M. Georges Champetier.

La concentration en acétophénone et la température ont une forte influence sur les proportions relatives et la quantité de produits formés. Le produit de duplication de l'acétophénone apparaît pour des solutions concentrées.

1. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION. — La photoréduction des cétones en présence d'hydrocarbures conduit suivant le schéma ci-dessous à un alcool, un pinacol et à un ou plusieurs hydrocarbures suivant la nature de l'hydrocarbure de départ.

$$\mathrm{ArC(=O)-R + R'H} \xrightarrow{h\nu} \mathrm{Ar(R)C(OH)-R' + R-R' + Ar(R)C(OH)-C(OH)(R)Ar}$$

La photoréduction des cétones est plus rapide en milieu dilué. Cela a été mis en évidence par Bowen (1) et Rabinovitisch (2) pour la benzophénone et par Cohen et Green (3) pour la réaction de l'acétophénone avec des amines et des alcools dans le benzène. Nous avons fait varier la concentration en acétophénone dans l'éthyl benzène pur et mis en évidence un changement dans la répartition des produits formés.

Six solutions de concentrations de $8,35.10^{-3}$ à 8,15 moles/l en acétophénone dans l'éthyl benzène ont été placées dans des tubes en silice de 20 cm^3 et irradiées avec une lampe à vapeur de mercure « Hanau » Q 700. Le temps d'exposition était de 210 mn.

L'analyse par chromatographie en phase vapeur a donné les résultats suivants rassemblés dans le tableau I. Les pourcentages sont exprimés en moles.

TABLEAU I

Conc. moles/l / Produits	0,00835	0,1	0,416	2,08	6,25	8,15
Hydrocarbures	23,5	24,5	19,4	15,1	3,8	0,9
Alcools	55,5	48,5	49	52,4	17,6	8,6
Pinacol	21	25,5	25,7	24	41,6	49,2
Diphényl-butanedione-1.4		0,6	5,9	8,5	37	41,3
Nombre total de moles de produits formés $\times 10^{-7}$	435	3 336	3 236	2 044	1 428	792

La nature des produits formés est en accord avec le mécanisme bien connu proposé par Pitts-Taylor (4) pour la benzophénone. L'éthyl benzène possédant deux sortes d'atomes d'hydrogène susceptibles d'être arrachés, il se forme les deux isomères correspondants.

A partir d'une concentration de 0,416 mole/l en acétophénone il apparaît la diphényl butanedione-1.4 provenant de la duplication de la cétone. Cette dicétone avait été obtenue par Glazebrook et Pearson par photolyse de l'acétophénone (5).

On note sur le tableau une diminution progressive de la proportion des alcools et des hydrocarbures formés quand la concentration en acétophénone augmente. La proportion de pinacol suit une évolution inverse. Ces résultats montrent l'existence d'une compétition entre l'éthyl benzène et le groupe méthyle de l'acétophénone pour la fourniture d'un atome d'hydrogène à l'acétophénone excitée; cette dernière réaction devient prépondérante à partir d'une concentration d'environ 4 moles/l en cétone. Ceci peut être attribué à la modification de la fréquence des rencontres entre les deux espèces réagissantes.

L'arrachement d'hydrogène par le groupe carbonyle excité qui se fait exclusivement sur l'hydrocarbure en milieu dilué, devient de plus en plus fréquent sur un groupe méthyle d'une molécule d'acétophénone voisine quand la concentration augmente.

La somme de la quantité d'hydrocarbures et de dicétone reste égale à la quantité de pinacol formé.

Une autre compétition existe entre la formation de pinacol et celle de l'alcool, et l'on observe pour ces produits une variation en sens inverse.

Le nombre total de molécules de produits formés augmente avec la dilution, exception faite pour le premier mélange très dilué; ceci indique une compétition simple entre la désactivation thermique et l'arrachement d'hydrogène.

L'acétophénone a une bonne réactivité sur elle-même : la quantité de produits formés ne diminue que de moitié entre 0,1 et 6,25 moles/l.

Une évolution semblable dans la répartition des produits a été notée en fonction du taux d'avancement de la réaction. Les produits formés ne réagissent pas.

2. INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE. — La température a un effet marqué sur l'orientation de la réaction. Nous avons opéré aux températures de −28°, 25 et 125°C soit une amplitude de 153°C. La lampe « Hanau » Q 81 était placée dans un tube en silice et refroidie par de l'air soufflé, la réaction s'effectue dans un tube en silice placé contre le précédent; l'ensemble étant plongé dans une enceinte thermostatée. Le tableau II rassemble les résultats obtenus aux diverses températures pour une solution d'acétophénone 0,835 mole/l dans l'éthyl benzène, la durée de réaction est de 210 mn.

TABLEAU II

Température (°C) Produits	—28	25	125
Hydrocarbures	7,1	14,6	17,7
Alcools	35	51,5	49,5
Pinacol	32,6	24,4	25,4
Dicétone	25,3	9,5	7,4
Nombre total de moles de produits formés $\times 10^{-6}$	1 548	1 362	6 481

Les pourcentages sont exprimés en moles.

L'élévation de la température provoque une augmentation de la porportion d'hydrocarbures et une évolution inverse de celle de la dicétone; les proportions relatives d'alcool et de pinacol varient elles aussi en sens inverse. On retrouve là un phénomène semblable

à l'effet de la concentration et qui peut être aussi attribuable à une modification de la fréquence des rencontres entre les espèces réagissantes.

L'effet le plus marquant de la température réside dans la quantité de produits formés entre 25 et 125°; il y a 4,7 fois plus de produits à 125 qu'à 25°.

Cet écart important ne paraît pas pouvoir être attribuable en totalité à la fréquence des rencontres.

Des mesures de rendements quantiques sont en cours.

Entre 25 et −28° on note une légère augmentation de la quantité de produits. La diminution de la désactivation par choc l'emporte à basse température sur la baisse de réactivité due à la diminution de la fréquence des rencontres; la réaction de l'acétophénone sur elle-même devient prépondérante. Il apparaît que c'est à la température ambiante que le taux de transformation est le plus faible.

(*) Séance du 29 juillet 1974.

(1) E. J. Bowen et E. de la Praudière, *J. Chem. Soc.*, 2, 1934, p. 1503.
(2) F. Rabinovitisch, *Trans Farad. Soc.*, 30, 1934, p. 120.
(3) S. G. Cohen et B. Green, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1969, p. 6824.
(4) J. N. Pitts et R. P. Taylor, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 1068.
(5) H. H. Glazebrook et T. G. Pearson, *J. Chem. Soc.*, 1, 1934, p. 589.

Laboratoire de Chimie appliquée,
Université de Droit,
d'Économie et des Sciences,
Centre de Saint-Jérôme,
13397 *Marseille-Cedex* 4.

CHIMIE ORGANIQUE. – *Synthèse de la (désoxy*-5-β-D-ribo-*hexofurannosyl)*-1 *cytosine et de son phosphate*-5′ *(acide homocytidylique)*. Note (*) de MM. **Serge David** et **Gérard de Sennyey**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Le nouveau nucléoside **12** (« homocytidine ») est préparé par condensation de la N-acétyl-bis-triméthylsilylcytosine avec un dérivé convenable, mélange **9** + **10**, du désoxy-5-α-D-*ribo*-hexofurannose, puis méthanolyse alcaline. La synthèse du précurseur osidique repose essentiellement sur la réduction de la fonction alcool en C-5 de l'α-allofurannose protégé **3**, par tosylation, substitution par l'iode, et traitement des iodures **5** par l'hydrure de tributylétain. On prépare le phosphate **13** de la façon habituelle.

La synthèse du proche homologue de la cytidine, la (désoxy-5-β-D-*ribo*-hexofurannosyl)-1-cytosine, **12**, ou *homocytidine*, encore inconnu, nous a semblé intéressante à divers points de vue : par exemple, au point de vue chimique, pour comparer le comportement de son tosylate en 6′ à la labilité particulière du tosylate en 5′ de la cytidine ([1]). Au point de vue biochimique, nous désirons examiner si le nucléotide correspondant **13** peut se comporter, après deuxième phosphorylation, comme un substrat de la ribonucléotide réductase tumorale déjà étudiée par l'un de nous ([2]). On sait que les enzymes de ce type réduisent la fonction alcool en 2′ du pyrophosphate de chacun des quatre principaux nucléosides, en présence de cofacteurs appropriés ([3]), et réduisent aussi quelques ribonucléotides exceptionnels, mais alors avec un très mauvais rendement [([4]), ([5])]. Nous n'avons pas connaissance d'études analogues sur la spécificité de l'enzyme vis-à-vis de la chaîne latérale de la partie sucre du nucléotide.

1	$R=COC_6H_5$	$R, R''=C(CH_3)_2$
2	$R=COC_6H_5$	$R'=R''=H$
3	$R=R'=COC_6H_5$	$R''=H$
4	$R=R'=COC_6H_5$	$R''=SO_2C_6H_4CH_3$

La benzoylation conventionnelle du di-*O*-isopropylidène-1.2 : 5.6-α-D-allofurannose, facilement accessible en quantités de l'ordre de 100 g ([6]), nous a donné le composé totalement protégé **1**. L'hydrolyse acide du groupement isopropylidène est effectuée par un traitement à l'acide acétique aqueux à 60 %, à 50°, jusqu'à disparition du produit de départ, avec 73 % de rendement en composé **2**, F 107° (chloroforme-éther de pétrole) [*cf.* ([7])]. La monobenzoylation, par 1,1 équivalent de chlorure de benzoyle, dans la pyridine à −20° est relativement sélective sur la fonction alcool primaire et conduit au dérivé di-*O*-benzoyl-3.6, **3**, F 107° (éther-éther de pétrole) avec un rendement de 71 %.

Le tosylate **4** se prépare de la façon habituelle (86 %), F 157° (benzène-éther de pétrole). La réduction directe de ce tosylate par $LiAlH_4$ semblait *a priori* une voie d'accès commode aux composés désoxy-5. Il existe un précédent en série *gluco* ([8]). En fait, le rendement en produit réduit, le désoxy-5-*O*-isopropylidène-1,2-α-D-*ribo*-hexofurannose, **6**, n'est que de 24 %, le produit principal de la réaction étant le composé totalement désestérifié, le *O*-isopropylidène-1,2-α-D-allofurannose (34 %). Comme l'utilisation ultérieure du composé **6** a posé quelques problèmes, et que la réaction gaspillait du réactif, nous avons adopté une méthode dont le rendement est bien supérieur, malgré ses deux étapes. On sait que la substitution d'un tosylate tel que **4** risque d'avoir lieu sur C-6, à cause de la participation du groupement benzoate voisin, mais que la réaction des nucléophiles énergiques dans un solvant polaire aprotique a lieu sans transposition ([9]). Effectivement, le traitement du tosylate **4**, par l'iodure de potassium dans l'hexaméthylphosphorotriamide ([10]), donne

CH_2OR — CHR' — O — O — C — CH_3 — R''O — CH_3

5 R = R'' = COC_6H_5 R' = I
6 R = R' = R'' = H
7 R = R'' = COC_6H_5 R' = H

presque quantitativement (97 %) un mélange d'iodures isomères, séparables par élution (éther-éther de pétrole, 1 : 2) d'une colonne de gel de silice, F 67° et 124° (éthanol). Il s'agit des deux épimères *secondaires*, de formule générale **5** : la réduction du mélange brut dissous dans le toluène, par l'hydrure de tributylétain (2 équivalents) en présence d'azobisisobutyronitrile ([11]) donne, avec 89 % de rendement, un composé, F 87° (éthanol aqueux) dont le spectre de RMN ne présente pas le signal caractéristique du groupement $CH.CH_3$, ce qui s'accorde avec la structure **7** d'un désoxy-5-α-D-*ribo*-hexofurannose protégé. Lorsqu'on essaie de réduire le mélange **5**, en suspension méthanolique, par l'hydrogène à pression et température ordinaire, en présence de nickel de Raney W 4, on obtient, à côté de 49 % du composé 7, un liquide, É(mm) $160°/_{0,01}$ (45 %), dont le spectre de RMN présente le triplet caractéristique de CH_2CH_3 et auquel nous donnons la structure **8**.

Le composé **7** est acétolysé une nuit à la température ambiante par le mélange acide acétique-anhydride acétique-acide sulfurique concentré, 15 : 35 : 1. On obtient ainsi le mélange des acétates anomères, **9** et **10**, sirupeux, séparables sur une colonne de gel de silice (éther-éther de pétrole, 1 : 1), mais utilisable sans séparation à l'étape suivante : on fait réagir d'abord 20 mn à température ambiante du chlorure stannique (4 équivalents) sur le mélange **9**, **10** dans le dichloro-1.2 éthane, on ajoute une solution de *N*-acétyl-bis-triméthylsilylcytosine (1 équivalent) dans le même solvant et on abandonne une nuit à température ambiante [*cf.* ([12])]. Après traitements habituels on obtient le nucléoside bloqué **11** (49 %) F 183°; spectre ultraviolet (éthanol) : λ_{max} 217 (ε 26 000), 232 (29 500), 282 (6 100), 298 (6 500) nm]. Après enlèvement des groupements protecteurs par le méthanolate de sodium 0,05 M dans le méthanol, et adsorption du nucléoside sur une

colonne d'échangeur « Dowex-50 » (H^+), on élue celui-ci par l'ammoniaque M. Par évaporation à sec, on obtient une mousse (100 %), qui paraît pure par examen sur couche mince de cellulose (« Merck »), (irrigants : butanol-acide acétique-eau, 5 : 3 : 2 ou isopropanol-ammoniaque-eau, 7 : 1 : 2) et cristallise à partir du mélange alcool-eau-éther, F 116-7°; spectre ultraviolet (eau) : λ_{max} 272 (ε 8 300), λ_{min} 250 (5 900),

CH_3 — CH_2 — C_6H_5COO — O—C CH_3 CH_3

8

$CH_2OCOC_6H_5$ — CH_2 — O R R' — C_6H_5COO $OCOCH_3$

9 R=H R'=$OCOCH_3$
10 R=$OCOCH_3$ R'=H

épaulement à 230 nm; spectre ultraviolet (H_2SO_4, 0,05 M) : λ_{max} 278 (12 000), λ_{min} 242 (1 600), épaulement à 214 nm (8 500); dichroïsme circulaire (eau) : ellipticité : −10 400 (à 218 nm), 12 000 (à 271 nm) [les valeurs correspondantes pour la cytidine sont : −11 300 (à 220) et 12 700 (à 271 nm) ([13])]; spectre de RMN (60 MHz, D_2O, réf. Me_4Si) : δ 2,10 (m, 2 H, deux H-5), 3,70-4,50 (5 H, H-3', H-4', H-5', deux H-6'), 5,90 (d, 1 H, $J_{1',2'}$ 3,5, H-1'), 6,08 (d, 1 H, $J_{5,6}$ 7,5, H-6), 7,68 (d, 1 H, H-5). La similarité du dichroïsme circulaire avec celui de la cytidine indique que la structure est β, selon **12**. Le composé **12**, la (désoxy-5-β-D-*ribo*-hexofurannosyl)-1 cytosine, donne un picrate cristallisé, F 198° (eau).

NHR — N — CO — N — CH_2OR' — CH_2 — O — R"O OR

11 R=$COCH_3$ R'=R"=COC_6H_5
12 R'=R"=R'''=H
13 R'=PO_3H_2 R=R"=H

On a préparé le nucléotide **13** par la méthode de Yoshikawa et coll. ([14]), qui utilise PCl_3 en présence de phosphite d'éthyle. Le produit brut en solution aqueuse est purifié sur une colonne de « Dowex-50 » (H^+). On observe un profil d'élution symétrique avec l'acide acétique 0,2 M. La mousse obtenue par lyophilisation (27 %) paraît pure à l'examen sur couche mince de cellulose (butanol-acide acétique-eau, 5 : 3 : 2), présente les mêmes spectres ultraviolets que **12** et consomme un équivalent de périodate.

La Ligue Nationale Française contre le Cancer nous a apporté son aide matérielle, et une bourse a été accordée à l'un d'entre nous (G. de Sennyey).

(*) Séance du 29 juillet 1974.

(1) V. M. Clark, A. R. Todd et J. Zussman, *J. Chem. Soc.*, 1951, p. 2952.
(2) C. Augé, S. David et F. Zajdela, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 2187.
(3) P. Reichard, *Eur. J. Biochem.*, 3, 1968, p. 258.
(4) R. J. Suhadolnik, S. I. Finkel et B. M. Chassy, *J. Biol. Chem.*, 243, 1968, p. 3532.
(5) H. Follmann et H. P. C. Hogenkamp, *Biochemistry*, 10, 1971, p. 186.
(6) D. C. Baker, D. Horton et Ch. G. Tindall Jr., *Carbohyd. Res.*, 24, 1972, p. 192.
(7) T. Naka, T. Hashizuma et M. Nishimura, *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 95.
(8) E. J. Hedgley, O. Méresz et W. G. Overend, *J. Chem. Soc.*, C, 1967, p. 888.
(9) R. C. Chalk, D. H. Ball et L. Long, Jr, *Carbohyd. Res.*, 20, 1971, p. 151.
(10) H. Normant, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1963, p. 1888.
(11) H. G. Kuivila et L. V. Menapace, *J. Org. Chem.*, 28, 1963, p. 2165.
(12) U. Niedballa et H. Vorbrüggen, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 9, 1970, p. 461.
(13) D. W. Miles, H. Eyring, M. J. Robins, R. K. Robins et M. W. Winkley, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1969, p. 831.
(14) M. Yoshikawa, T. Kato et T. Takenishi, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 42, 1969, p. 3505.

Laboratoire
de Chimie organique multifonctionnelle,
Université de Paris-Sud,
91405-*Orsay.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude par RMN de l'échange des protons en α du phosphore du benzoylidène diphényl phénacyl phosphoranne.* Note (*) de MM. **Michel Jacquemart** et **Mohamed Habib Mebazaa**, présentée par M. Henri Normant.

L'étude par RMN du signal des hydrogènes en α du phosphore du benzoylidène diphényl phénacyl phosphoranne **3** montre que celui-ci présente une prototropie entre ses formes tautomères, en absence d'impuretés protiques.

Plusieurs auteurs ont fait état de la dépendance du couplage J_{PH_α} vis-à-vis de la température pour différents méthylènetriphénylphosphorannes du type **1** [(1), (2)].

$$\Phi_3 P = CH_\alpha - R, \qquad \mathbf{1} : \quad R = H, \quad COAr, \quad COR', \quad COOR'.$$

Ces auteurs ont montré que ce phénomène, réversible, était dû à la présence de sel de phosphonium correspondant au méthylènetriphénylphosphoranne et qu'il existait un équilibre du type acide-base :

$$\Phi_3P{=}CH_\alpha R + \Phi_3P^+CH_2R, X^- \rightleftarrows \Phi_3P^+CH_2R, X^- + \Phi_3P{=}CHR.$$

Le sel de phosphonium pouvant être soit présent dans la solution (purification incomplète du méthylènephosphoranne), soit formé à partir d'impuretés protiques existant dans le milieu et suffisamment acides vis-à-vis du méthylènephosphoranne étudié :

$$\Phi_3P{=}CHR + BH \rightleftarrows \Phi_3P^+CH_2R, B^-.$$

La coalescence du couplage J_{PH_α} traduit alors la cinétique de transfert des protons entre le sel de phosphonium et l'ylure (*trans*-yluration). Inversement, lorsque le méthylènetriphénylphosphoranne est exempt de sel de phosphonium, le couplage J_{PH_α} est indépendant de la température (2). Cependant, Schmidbaur et Tronich (3) ont constaté que dans le cas des trialcoylidène phosphorannes **2** il y a découplage en fonction de la température malgré les précautions prises lors de la purification des produits étudiés.

$$(R_1CH_2)_3P{=}CHR_2, \qquad \mathbf{2} : \quad R_1 = H, CH_3, \quad R_2 = H, CH_3, \qquad \mathbf{2}\,a : \quad R_1 = R_2 = H.$$

Ces auteurs ont donc émis l'hypothèse que, pour les trialcoylidène phosphorannes, un processus d'échange thermique des hydrogènes en α du phosphore pourrait avoir lieu en absence d'impuretés protiques entre les formes tautomères **2** *a*. La valeur expérimentale de l'énergie d'activation d'échange étant de 20 kcal/mole.

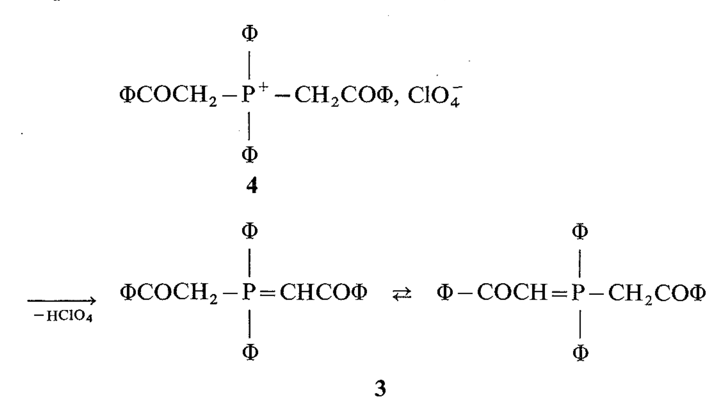
$$(CH_3)_2P(CH_3){=}CH_2 \rightleftarrows (CH_3)_3P{=}CH_2 \rightleftarrows CH_2{=}P(CH_3)_3 \rightleftarrows (CH_3)_3P{=}CH_2$$

2 *a*

Néanmoins, les difficultés de purification de ces méthylènephosphorannes et leur grande basicité ne leur permettent pas d'exclure la possibilité d'une catalyse de l'échange par des traces d'impuretés protiques (3).

Hoffman et coll. ([4]) ont par la suite déterminé les valeurs théoriques des énergies d'activation correspondant au transfert intra ($E_a \sim 70$ kcal/mole) ou intermoléculaire ($E_a \sim 100$ kcal/mole) des hydrogènes en α du phosphore et ont pensé que l'écart très important avec la valeur expérimentale donnée pourrait provenir de cette catalyse.

Le méthylènephosphoranne **3** est susceptible de subir le phénomène d'échange des hydrogènes H_α entre ses formes tautomères selon l'hypothèse de Schmidbaur et Tronich :



Préparé par action du carbonate de sodium sur le perchlorate de diphénacyl diphényl phosphonium **4** ([5]), il présente l'avantage sur les trialcoylidène phosphorannes d'être facilement purifié et d'avoir une faible basicité. Le spectre RMN du composé **3** pur, en solution dans $CDCl_3$ à 40°C, ne comporte qu'un seul signal singulet pour les trois protons en α du phosphore. Nous nous sommes proposé de déterminer quelle est la cause de cette dégénérescence. Nous avons effectué les spectres RMN (« Varian » A 60) dans différents solvants et à différentes températures. Les résultats sont portés dans le tableau suivant :

TABLEAU

Solvant / Produit	T = 40°C		T = variable		
	$CDCl_3$	$CDCl_3$ + CD_3OD	$CDCl_3$	$CDCl_3$ + Al_2O_3	SO_2
3	singulet $\delta = 5{,}05.10^{-6}$ $L_{1/2} = 5$ Hz $L_{(1/2)\ TMS} = 2$ Hz	singulet $\delta = 3{,}4.10^{-6}$ $L_{1/2} = 20$ Hz $t = 20$ s (CD_3OH)	coalesc. $-40 > T > -50$	coalesc. $-40 > T > -50$	coalesc. —20° struct. fine —60° triplet 1/3/2 $\delta_{CH} = 5{,}45.10^{-6}$ $^2J_{PH} = 20$ Hz $\delta_{CH_2} = 5{,}23.10^{-6}$ $^2J_{PH_2} = 13{,}5$ Hz

$L_{1/2}$, largeur à mi-hauteur; *t*, temps de remplacement du signal à $5{,}05.10^{-6}$ (H_α) par le signal à $3{,}4.10^{-6}$ (CD_3OH).

Nous constatons :

– à 40°C, un échange très rapide avec le méthanol deutérié ($CDCl_3$);

– à basse température, que les spectres effectués respectivement dans $CDCl_3$ commercial

et $CDCl_3$ purifié par de l'alumine basique (élimination des impuretés protiques) présentent un singulet qui a le même élargissement dans les deux cas, pour une température identique. La température de coalescence se situe entre −40 et −50°C;

— que l'utilisation de SO_2 comme solvant permet un ralentissement suffisant de la cinétique d'échange (−60°C) pour observer les signaux correspondant aux différents sites de protons en α du phosphore et leur couplage avec le phosphore. La température de coalescence se situe à −20°C. Ces résultats sont très différents de ceux concernant le triphénylméthylènephosphoranne **5** : $\Phi_3P{=}CHCO\,\Phi$. En effet, Randall et Johnson ([2c]) ont montré que le signal du proton en α (solvant $CDCl_3$) ne varie pas avec la température lorsque **5** est pur : le signal se présente alors sous la forme de doublet (J_{PH_α} = 25,5 Hz à 25°C). Ce doublet s'élargit par addition du sel de phosphonium $\Phi_3\,P^+CH_2CO\,\Phi, X^-$ et se transforme en un singulet large à 50°C.

Nous avons vérifié que l'addition de méthanol deutérié ne modifie pas la définition du doublet pour le méthylène phosphoranne **5** : la cinétique de l'échange en présence de méthanol est lente par rapport à la constante de temps de l'appareil RMN (temps de demi-disparition : 15 mn). L'ensemble de ces observations nous amène à admettre que l'échange rapide des protons H_α pour le méthylènephosphoranne **3** n'est pas attribuable à un effet catalytique d'impuretés protiques : en effet, dans les conditions où le milieu est exempt d'agent protonant ($CDCl_3+Al_2O_3$ basique), on observe toujours un singulet.

C'est la substitution d'un radical phényle (composé **5**) par le radical phénacyle (composé **3**) qui est responsable du phénomène observé : si nous présentons le composé **3** sous sa forme bétaïnique *c* :

$$\Phi COCH_2-\overset{\overset{\Large\Phi}{|}}{\underset{\underset{\Large\Phi}{|}}{P^{\oplus}}}-CH=C\begin{matrix}\nearrow O^{\ominus}\\ \searrow \Phi\end{matrix}$$

3 *c*

nous voyons qu'il possède alors également le caractère de sel de phosphonium; le méthylène en α du phosphore aurait donc une mobilité suffisante pour réaliser l'échange.

La structure bétaïnique **3** *c* prépondérante du méthylènephosphoranne **3** est proposée par comparaison avec le méthylènephosphoranne **5** pour lequel cette structure a été établie par différents auteurs [([1]), ([6]), ([7])].

En particulier **3** présente en infrarouge une bande d'absorption à 1 670 cm^{-1}, due au carbonyle cétonique et une bande à 1 510 cm^{-1} comparable à la vibration caractéristique de la structure bétaïnique du méthylènephosphoranne **5** (1 495-1 500 cm^{-1}).

A l'appui de cette interprétation vient la constatation que le déplacement chimique du méthylène en α du phosphore est très voisin pour le méthylènephosphoranne **3** (δ=5,23.10^{-6}) et le sel de phosphonium correspondant **4** (δ = 5,32.10^{-6}) en solution dans SO_2.

Cette étude permet de montrer que le benzoylidène diphényl phénacyl phosphoranne **3** a une structure particulière qui permet l'échange des protons en α du phosphore en absence d'impuretés protiques, celui-ci pouvant avoir lieu de façon inter ou intramoléculaire.

(*) Séance du 29 juillet 1974.

([1]) (*a*) H. J. BESTMANN, G. JOACHIM, I. LENGYEL, J. F. M. OTH, R. MERENYI et H. WEITKAMP, *Tetrah. Lett.*, 1966, p. 3335; (*b*) H. J. BESTMANN et J. P. SNYDER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 3936.
([2]) (*a*) H. J. BESTMANN, H. G. LIBERDA et J. P. SNYDER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 2963; (*b*) P. CREWS, *ibid.*, 90, 1968, p. 2961; (*c*) F. J. RANDALL et A. W. JOHNSON, *Tetrah. Lett.*, 1968, p. 2841; (*d*) H. I. ZELIGER, J. P. SNYDER et H. J. BESTMANN, *ibid.*, 1970, p. 3313.
([3]) H. SCHMIDBAUR et W. TRONICH, *Chem. Ber.*, 101, 1968, p. 604.
([4]) R. HOFFMANN, D. B. BOYD et S. Z. GOLBERG, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 1970, p. 3929.
([5]) M. H. MEBAZAA et M. SIMALTY, *Tetrah. Lett.*, 1972, p. 4363.
([6]) (*a*) P. CHOPARD et G. SALVADORI, *Gazz. Chim. Ital.*, 73, 1963, p. 668; (*b*) A. J. SPEZIALE et K. W. RATTS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 5603; (*c*) F. S. STEPHENS, *J. Chem. Soc.*, 1965, p. 5658.
([7]) D. M. CROUSE, A. T. WEHMAN et E. E. SCHWEIZER, *Chem. Com.*, 1968, p. 866.

M. J. :
C. N. R. S.,
Groupe de Recherche n° 12,
2, *rue Henri-Dunant*,
94320 *Thiais*;

M. H. M. :
Institut National Agronomique de Tunisie,
43, *avenue Charles-Nicolle*,
Tunis, *Tunisie*.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Dérivés méthyléniques-*2 *des perhydrotriazines-*1.3.5 N-*substituées. Acylation, sulfonylation et carbamoylation de la méthylène-*2 *triméthyl-*1.3.5 *dioxo-*4.6 *perhydrotriazine-*1.3.5. Note (*) de MM. **André Étienne**, **Georges Lonchambon** et **Pierre Giraudeau**, présentée par M. Henri Normant.

La méthylène-2 triméthyl-1.3.5 dioxo-4.6 perhydrotriazine-1.3.5, ènamine hétérocyclique particulière, donne certaines réactions caractéristiques de ces composés. Notamment, avec les chlorures d'acides carboxyliques ou leurs anhydrides, les chlorures d'alcanesulfonyle, les isocyanates et isothiocyanates d'alkyles et d'aryles, on aboutit à des triméthyl-1.3.5 dioxo-4.6 perhydrotriazines-1.3.5 diversement substituées en 2 par des groupements acylméthyléniques, dioxydes thiétanniques, N-alkyl et aryl carbamoyl et thiocarbamoyl méthyléniques.

L'intérêt des triazines comme produits phytosanitaires nous a incités à poursuivre l'étude des produits obtenus par la réaction des organomagnésiens sur le dérivé N-triméthylé de l'acide isocyanurique, la triméthyl-1.3.5 trioxo-2.4.6 perhydrotriazine-1.3.5, **1**. Ce composé présente une fonction carbonyle réactive vis-à-vis des organométalliques [*voir* ([1])]. En particulier, les halogénures de méthylmagnésium (le chlorure et, également, le bromure et l'iodure) réagissent dans l'éther ou le tétrahydrofuranne, à 0°, pour donner la méthyl-2 hydroxy-2 triméthyl-1.3.5 dioxo-4.6 perhydrotriazine-1.3.5, F_{inst} 80°. Le méthyllithium, beaucoup plus réactif que les halogénures de méthylmagnésium, conduit au même résultat, mais à plus basse température (−20, −30°). La déshydratation azéotropique, par le toluène, fournit ensuite la méthylène-2 triméthyl-1.3.5 dioxo-4.6 perhydrotriazine-1.3.5, **2**, F_{inst} = 140°.

Ce composé, qui est une ènamine particulière, donne certaines réactions caractéristiques de ce type de produits. Tout d'abord, avec les réactifs acylants, tels que les chlorures d'acides carboxyliques ou leurs anhydrides, les sulfochlorures, les isocyanates et les isothiocyanates d'alkyles et d'aryles, on peut accéder à des triméthyl-1.3.5 dioxo-4.6 perhydrotriazines-1.3.5 diversement substituées en position 2.

L'acétylation sur le carbone méthylénique en l'acétylméthylène-2 triméthyl-1.3.5 dioxo-4.6 perhydrotriazine-1.3.5, **3** *a*, a lieu, à l'ébullition, dans l'anhydride acétique ou avec le cétène, à la température ambiante, dans le benzène, en présence d'une petite quantité d'acide sulfurique concentré.

Toutefois, le chlorure d'acétyle est un réactif plus convenable que l'anhydride acétique lorsqu'il est employé, à froid, dans le dioxanne en présence de triéthylamine (TEA), ou bien dans le toluène à l'ébullition sans TEA, le chlorure d'hydrogène formé se dégageant au fur et à mesure de sa formation. D'autre part, l'acylation est généralisable aux chlorures d'acides aliphatiques et aromatiques pour donner, notamment, les chloroacétylméthylène-2, **3** *b*, et benzoylméthylène-2, **3** *c*, triméthyl-1.3.5 dioxo-4.6 perhydrotriazines-1.3.5.

Le chlorure d'oxalyle réagit, à froid, en présence de TEA, mais le produit est difficilement isolable du milieu. En revanche, dans le toluène, en présence de carbonate de sodium, on obtient le prosuit de double condensation, c'est-à-dire le bis (triméthyl-1.3.5 dioxo-4.6 perhydrotriazine-1.3.5 ylidène-2 acétyle) **3** *d*, composé peu stable à la chaleur qui est purifié par précipitation à l'éther d'une solution chloroformique de produit brut.

Les chlorures d'alcane et d'arènesulfonyles réagissent d'une manière différente des chlorures d'acides carboxyliques. En effet, bien que l'on constate le départ de HCl en

maintenant au reflux du toluène des quantités équimolaires du réactif méthylénique **2** et des chlorures de méthane, éthane, benzène et *p*-toluènesulfonyles (à température plus basse, il n'y a pas de réaction), on n'aboutit qu'à une dégradation progressive du réactif. Cependant, avec les chlorures d'alcanesulfonyles, tels que les chlorures de méthane, CH_3SO_2Cl, et d'éthane, $C_2H_5SO_2Cl$, sulfonyles, en présence de TEA, à 10-15°, dans le dioxanne, on isole des composés définis mais ceux-ci sont les thiétanes spiranniques **4** *a*

	CH_3	C_2H_5	CH_2-CH=CH_2	C_6H_5
X=O	a	c	e	g
X=S	b	d	f	h

et **4** *b* comme l'indique le spectre de RMN. Ainsi, le composé **4** *a* est caractérisé par trois singulets [δ (CF_3COOH) = 3,3, 3,45 et 5,05] pour des protons dans les proportions de 3,6 et 4 : le premier pic caractérise les protons de NCH_3 en 5, le second ceux des deux NCH_3 en 1 et 3, et le dernier ceux des deux CH_2 équivalents de la structure spirannique. De la même manière, le spectre de RMN du thiétanne spirannique homologue **4** *b* indique la présence des groupements CH_2 et $>CH-CH_3$.

La formation de ces dérivés spiranniques peut s'expliquer par la production respective des sulfènes, $CH_2=SO_2$ et $CH_3\,CH=SO_2$, à partir des chlorures de sulfonyles et de la triéthylamine, ces composés intermédiaires se fixant sur la double liaison méthylénique du substrat **2**.

On peut noter encore que les thiétannes **4** *a* et **4** *b* sont stables en milieu HCl à la température ambiante et qu'il n'est pas possible d'obtenir les méthyl et éthylsulfonyl méthylène-2 triméthyl-1.3.5 dioxo-4.6 perhydrotriazines-1.3.5 correspondant à l'ouverture du cycle thiétannique; en milieu alcalin, à la température ambiante, ou en milieu acide, à chaud, il y a dégradation progressive des produits sans que l'on puisse isoler de composés définis.

Quant aux chlorures d'arènesulfonyles (chlorures de benzène et de *p*-toluènesulfonyle), ils présentent une réactivité beaucoup plus faible avec le composé méthylénique **2** et ils n'ont pas permis d'aboutir aux dérivés benzène et *p*-toluènesulfonyle méthyléniques correspondants.

La réactivité du méthylène du composé **2** est encore mise en évidence par l'addition des isocyanates et des isothiocyanates d'alkyles et d'aryles, lesquels conduisent aux [N-alkyl (ou aryl) carbamoyl (ou thiocarbamoyl) méthylène-2] triméthyl-1.3.5 dioxo-4.6 perhydrotriazines-1.3.5; la transformation a lieu à la température ambiante, dans un excès de l'isocyanate ou de l'isothiocyanate considéré. Les isocyanates d'aryles sont les plus réactifs (quelques heures) et les isothiocyanates d'alkyles le sont peu (trois semaines). Avec les isocyanates d'alkyles et d'aryles, on peut accélérer la réaction en chauffant (100°) sous pression tandis que les produits obtenus avec les isothiocyanates d'alkyles et d'aryles ne résistent pas à un chauffage prolongé.

Les produits sont isolés par précipitation à l'éther. A partir des isocyanates et des isothiocyanates de méthyle, d'éthyle et de phényle, on obtient les N-méthyl carbamoyl et thiocarbamoyl méthylène-2, **5** *a* et **5** *b*, les N-éthyl carbamoyl et thiocarbamoyl méthylène-2, **5** *c* et **5** *d*, et les N-phényl carbamoyl et thiocarbamoyl méthylène-2, **5** *g* et **5** *h*, triméthyl-1.3.5 dioxo-4.6 perhydrotriazines-1.3.5.

A l'ébullition de l'acétate d'éthyle aqueux, les produits **5** *a*, **5** *b*, **5** *c* et **5** *d* présentent la particularité de s'hydrater très facilement pour donner, par addition d'eau sur la fonction méthylénique, les hydroxy-2 N-méthyl (et éthyl) carbamoyl (et thiocarbamoyl) méthylène-2 triméthyl-1.3.5 dioxo-4.6 perhydrotriazines-1.3.5, **6** *a*, **6** *c*, **6** *b* et **6** *d*. Néanmoins, la réaction est réversible, et, par entraînement azéotropique avec le toluène, on revient aux réactifs initiaux **5** *a*, **5** *c*, **5** *b* et **5** *d*.

On peut signaler encore qu'il n'est pas possible d'isoler, à l'état pur, les N-allylcarbamoyl et thiocarbamoyl méthylène-2 triméthyl-1.3.5 dioxo-4.6 perhydrotriazines-1.3.5 résultant de l'addition de l'isocyanate et de l'isothiocyanate d'allyle sur le dérivé méthylénique **2**. Ces deux produits, caractérisés par la RMN, sont instables à la chaleur et ils fixent très facilement une molécule d'eau, provenant, en particulier, de l'air ambiant, pour donner les hydroxy-2 N-allyl carbamoyl (et thiocarbamoyl) méthylène-2, **6** *e* et **6** *f*, triméthyl-1.3.5 dioxo-4.6 perhydrotriazines-1.3.5.

En revanche, l'eau est sans action sur les N-phénylcarbamoyl et thiocarbamoyl méthylène-2, **5** *g* et **5** *h*, à l'ébullition de l'acétate d'éthyle aqueux.

Un certain nombre d'autres produits dérivés du composé méthylénique-2 ont été préparés : ils feront l'objet d'une autre publication.

Triméthyl-1.3.5 *dioxo*-4.6 *perhydrotriazines substituées en* 2 :

3 *a* : Acétylméthylène-2 ($C_9H_{13}N_3O_3$), $F_{(inst)}$ 158° (AcOEt).

3 *b* : Chloracéthylméthylène-2 ($C_9H_{12}N_3O_3Cl$), $F_{(inst)}$ 134° (AcOEt).

3 *c* : Benzoylméthylène-2 ($C_{14}H_{15}N_3O_3$), $F_{(inst)}$ 141° (C_6H_{12}).

3 *d* : Bis (triméthyl-1.3.5 dioxo-4.6 perhydrotriazine-1.3.5 ylidène-2 acétyle) ($C_{16}H_{20}N_6O_6$), $F_{(déc)}$ 270° ($CHCl_3-Et_2O$).

4 *a* : Spiro [(thiétannedioxyde-1'.1')-3' : 2 (triméthyl-1.3.5 dioxo-4.6 perhydrotriazine-1.3.5)] ($C_8H_{13}N_3O_4S$), $F_{(inst)}$ 214-217° (*i*-PrOH).

4 *b* : Spiro [(méthyl-2' thiétannedioxyde-1'.1')-3' : 2 (triméthyl-1.3.5 dioxo-4.6 perhydrotriazine-1.3.5)] ($C_9H_{15}N_3O_4S$), $F_{(inst)}$ 172° (*i*-PrOH).

5 *a* : N-méthylcarbamoylméthylène-2 ($C_9H_{14}N_4O_3$), $F_{(inst)}$ 160° (Tol).

5 *b* : N-méthylthiocarbamoylméthylène-2 ($C_9H_{14}N_4O_2S$), $F_{(déc)}$ 180° (AcOEt).

5 *c* : N-éthylcarbamoylméthylène-2 ($C_{10}H_{16}N_4O_3$), $F_{(inst)}$ 187° (Ac OEt).

5 *d* : N-éthylthiocarbamoylméthylène-2 ($C_{10}H_{16}N_4O_2S$), $F_{(déc)}$ 160° (AcOEt).

5 *g* : N-phénylcarbamoylméthylène-2 ($C_{14}H_{16}N_4O_3$), $F_{(inst)}$ 316° (DMF).

5 *h* : N-phénylthiocarbamoylméthylène-2 ($C_{14}H_{16}N_4O_2S$), $F_{(déc)}$ 112° (AcOEt).

6 *a* : Hydroxy-2 (N-méthylcarbamoylméthyl)-2 ($C_9H_{16}N_4O_4$), $F_{(déc)}$ 168° (AcOEt).

6 *b* : Hydroxy-2 (N-méthylthiocarbamoylméthyl)-2 ($C_9H_{16}N_4O_3S$), $F_{(déc)}$ 172° (AcOEt).

6 *c* : Hydroxy-2 (N-éthylcarbamoylméthyl)-2 ($C_{10}H_{18}N_4O_4$), $F_{(déc)}$ 142° (AcOEt).

6 *d* : Hydroxy-2 (N-éthylthiocarbamoylméthyl)-2 ($C_{10}H_{18}N_4O_3S$), $F_{(déc)}$ 220° (AcOEt).

6 *e* : Hydroxy-2 (N-allylcarbamoylméthyl)-2 ($C_{11}H_{18}N_4O_4$), $F_{(déc)}$ 155° (AcOEt).

6 *f* : Hydroxy-2 (N-allylthiocarbamoylméthyl)-2 ($C_{11}H_{18}N_4O_3S$), $F_{(déc)}$ 188° (AcOEt).

(*) Séance du 29 juillet 1974.

(1) A. Étienne, G. Lonchambon, P. Giraudeau et G. Durand, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 795.

Conservatoire national des Arts et Métiers,
Laboratoire de Chimie industrielle,
292, *rue Saint-Martin,*
75141 *Paris-Cedex* 03.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse et étude en RMN de quelques dérivés chlorés des phényl-2 et phényl-3 benzo (b) furannes.* Note (*) de MM. **Maxime Roche** et **Ernest Cerutti**, présentée par M. Georges Champetier.

La cyclodéshydratation des ω-(chlorophénoxy) acétophénones par l'acide polyphosphorique conduit suivant les cas à des dérivés du phényl-2 ou du phényl-3 benzo (*b*) furanne. La structure de ces composés est établie par voie chimique : synthèse de l'un des deux isomères ou identification des produits de dégradation oxydante par le trioxyde de chrome. Nous montrons également que l'étude des spectres de RMN constitue très souvent un moyen commode pour différencier les isomères dérivés des phényl-2 et phényl-3 benzo(*b*)furannes.

Les ω-(chlorophénoxy) acétophénones répertoriées dans le tableau I ont été préparées par condensation d'un chloro-phénol avec l'ω-bromo acétophénone dans la butanone à reflux; en présence de carbonate de potassium. La cyclodéshydradation de ces composés a été réalisée suivant Davies et Middleton ([1]), par chauffage dans l'acide polyphosphorique (APP) durant 3 h 30 mn.

O CH2 C O Cl — APP / -H2O → Cl O α ou Cl O β

Les températures Δ, auxquelles ont été conduites les réactions, les rendements et les points de fusion des produits obtenus sont consignés dans le tableau I.

Étant donné la possibilité de migration du phényle de 3 en 2 ([1]) au sein même du milieu réactionnel, nous avons dû déterminer chaque fois la structure du composé obtenu lorsque celui-ci n'était pas signalé dans la littérature. Nous avons ainsi préparé les chloro-5 et chloro-6 phényl-3 benzo (*b*) furannes C en utilisant la méthode de Motylewsky ([9]), qui est elle-même une adaptation de la synthèse de Rössing ([10]). Pour cela on condense les benzophénones orthohydroxylées appropriées avec le bromacétate d'éthyle. Les esters phénoxyacétiques A ainsi obtenus sont saponifiés et les acides correspondants B chauffés avec un mélange d'anhydride acétique et d'acétate de sodium (tableau II).

Par oxydation chromique suivie de saponification on devrait obtenir :

— à partir d'un phényl-3 benzo (*b*) furanne une orthohydroxybenzophénone chlorée D : $R_5 = C_6H_5$;

— à partir d'un phényl-2 benzo(*b*) furanne un mélange d'aldéhyde ou d'acide salicylique chloré D : $R_5 = H$ (ou OH) et d'acide benzoïque E : $R_6 = C_6H_5$.

TABLEAU I

	ω-(chlorophénoxy) acétophénones						Phényl-2 ou phényl-3 benzo (*b*) furannes		
	Formule R_1–R_4-phényl–O–CH_2–CO–phényl	Rdt (%)	F (°C) [a]	RMN δCH_2 (10^{-6}) [b]	Infrarouge $\nu(C=O)$ (cm^{-1}) [c]	Δ (°C)	Formule R_1–R_4 phényl benzofuranne [d]	Rdt (%)	F (°C) [a]
I..........	$R_1 = Cl$; $R_2 = R_3 = R_4 = H$	81	104 [(2), (3)]	5,21	1 695	150	I_α	44	78
II.........	$R_2 = Cl$; $R_1 = R_3 = R_4 = H$	68	93,5 (2)	5,15	1 700	170	II_β	31	135 (7)
III........	$R_3 = Cl$; $R_1 = R_2 = R_4 = H$	75	98 [(4), (5), etc.]	5,13	1 695	170	III_β	30	156 (8)
IV.........	$R_1 = R_2 = Cl$; $R_3 = R_4 = H$	59	115	5,25	1 695	160	IV_α	60	99
V..........	$R_1 = R_3 = Cl$; $R_2 = R_4 = H$	71	76 [(3), (6)]	5,23	1 700	160	V_α	70	92
VI.........	$R_1 = R_4 = Cl$; $R_2 = R_3 = H$	75	106	5,25	1 695	160	VI_α et VI_β	66	76 Mélange
VII........	$R_2 = R_3 = Cl$; $R_1 = R_4 = H$	74	98 (3)	5,15	1 700	170	VII_β	40	109
VIII.......	$R_2 = R_4 = Cl$; $R_1 = R_3 = H$	68	88	5,20	1 708	170	VIII_α et VIII_β	59	72 Mélange

([a]) Tous les points de fusion ont été pris par projection sur bloc Maquenne et ne sont pas corrigés.

([b]) Les spectres de RMN ont été déterminés en solution dans le tétrachlorure de carbone avec le tétraméthylsilane comme référence interne sur un appareil « Varian » T 60.

([c]) Les spectres d'absorption infrarouge ont été enregistrés après pastillage dans KBr sur un spectrographe « Perkin-Elmer » modèle 325.

([d]) L'indice α est employé pour désigner une structure phényl-3 et l'indice β pour désigner une structure phényl-2.

TABLEAU II

Composés	Substituants	F (°C) ([a])	Rdt (%)
A (ester éthylique de B)	$R_1 = R_3 = R_4 = H$; $R_2 = Cl$	88	64
	$R_1 = R_2 = R_4 = H$; $R_3 = Cl$	57	40
B	$R_1 = R_3 = R_4 = H$; $R_2 = Cl$	126	37
	$R_1 = R_2 = R_4 = H$; $R_3 = Cl$	147,5	46
C { II_α	$R_1 = R_3 = R_4 = H$; $R_2 = Cl$	40	25
C { III_α	$R_1 = R_2 = R_4 = H$; $R_3 = Cl$	36,5 [(5), (11)]	66

En fait, cette méthode ne nous a jusqu'à présent donné des résultats significatifs que dans le cas des trois phényl-3 benzo(*b*) furannes (tableau III).

TABLEAU III

Benzo (*b*) furanne	Benzophénone obtenue	F (°C) ([a])	ν(C=O) cm⁻¹ ([f])
I_α	chloro-3 hydroxy-2 benzophénone	93 ([12])	1 617
IV_α	dichloro-3.4 hydroxy-2 benzophénone	141,5	1 625
V_α ([e])	dichloro-3.5 hydroxy-2 benzophénone	115 [([13]), etc.]	1 628

([e]) L'isomère V_β est connu F 125-126°C [(8), (14)].
([f]) On notera l'effet bathochrome intense du à la chélation.

En ce qui concerne les trois substances, obtenues à partir des phénoxyacétophénones VI, VII et VIII et dont la structure reste indéterminée, l'étude des spectres de RMN va nous permettre une approche intéressante du problème. Dans le benzo (*b*) furanne lui-même les protons H-2 et H-3 résonnent à des champs nettement différents ([15]) δH-2 $= 7{,}52.10^{-6}$ et δH-3 $= 6{,}66.10^{-6}$, le proton H-2 étant fortement déblindé par l'oxygène de l'hétérocycle. Cette caractéristique se retrouve dans les phényl-2 et phényl-3 benzo (*b*) furannes, ainsi que dans nos dérivés monochlorés dont la structure a été établie sans ambiguité (tableau IV). On note par ailleurs que dans le phényl-2 benzo (*b*) furanne et ses dérivés

TABLEAU IV

		δH—3 (10^{-6}) singulet (b)	δH—2 (10^{-6}) singulet (b)	δH—2′, H—6′ (10^{-6}) multiplet (b)
Benzo (b) furanne	–	6,66	7,52	–
Phényl-2 benzo (b) furanne	–	6,93	–	7,85
Chloro-5 phényl-2 benzo (b) furanne	$III_β$	6,90	–	7,85
Chloro-6 phényl-2 benzo (b) furanne	$II_β$	6,93	–	7,80
Phényl-3 benzo (b) furanne	–	–	7,61	–
Chloro-5 phényl-3 benzo (b) furanne	$III_α$	–	7,75	–
Chloro-6 phényl-3 benzo (b) furanne	$II_α$	–	7,72	–
Chloro-7 phényl-3 benzo (b) furanne	$I_α$	–	7,70	–
Dichloro-5.7 phényl-3 benzo (b) furanne	$V_α$	–	7,73	–
Dichloro-6.7 phényl-3 benzo (b) furanne	$IV_α$	–	7,75	–

les signaux des protons H-2′ et H-6′ se présentent sous forme de multiplets, nettement distincts des massifs correspondant aux autres protons aromatiques et situés vers les champs faibles.

L'examen des spectres de RMN nous permet de dire que la cyclisation de VII donne très certainement le dichloro-5.6 phényl-2 benzo (b) furanne $VII_β$ (singulet à $6{,}97.10^{-6}$; multiplet centré à $7{,}75.10^{-6}$) alors que la cyclisation VI et VIII conduit vraisemblablement à un mélange de deux isomères $VI_α$ et $VI_β$ d'une part, $VIII_α$ et $VIII_β$ d'autre part, que nous n'avons pas encore réussi à séparer.

CONCLUSION. — Lors des réactions de cyclodéshydration des ω-(chlorophénoxy) acétophénones par l'APP la transposition du phényle de 3 en 2 est plus ou moins complète, ou ne se produit pas, dans les conditions opératoires mises en œuvre. La facilité de migration du phényle semble bien liée à la position des atomes de chlore sur le cycle benzo (b) furannique : ainsi un atome de chlore en position 7 empêcherait complètement l'isomérisation.

(*) Séance du 22 juillet 1974.

(1) W. DAVIES et S. MIDDLETON, *J. Chem. Soc.*, 1958, p. 822.
(2) SABURI, YOSHIMASA; YOSHIMOTO, TOMATAKA; MINAMI, KYOJI; *Nippon Kagaku Zasshi*, 12, 1962, p. 1326.
(3) M. H. PALMER et G. J. MC VIE, *J. Chem. Soc.*, 1968, p. 745.
(4) J. B. WRIGHT et E. H. LINCOLN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 6301.
(5) R. ROYER et E. BISAGNI, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1959, p. 1468.
(6) W. L. F. ARMAREGO, *Austral. J. Chem.*, 13, 1960, p. 94.
(7) A. S. ANGELONI et M. TRAMONTINI, *Ann. Chim.*, 55, 1965, p. 1028.
(8) RAO, A. ANNAJI, N. V. RAO et SUBBA, *Symp. Syn. Heterocycl. Compounds Physiol Interest*, Hyderabad, India, 1965, p. 26, *Chem. Abstr.*, 69 18955 Z.
(9) S. MOTYLEWSKI, *Chem. Ber.*, 42, 1909, p. 3148.
(10) A. RÖSSING, *Chem. Ber.*, 17, 1884, p. 2988.
(11) R. STOERMER, *Chem. Ber.*, 44, 1911, p. 1859.
(12) M. HAYASHI, *J. Prakt. Chem.*, 123, 1929, p. 295.
(13) R. ANSCHÜTZ et J. H. SHORES, *Ann. Chem.*, 346, 1906, p. 382.
(14) R. HUISGEN, G. BINSCH et H. KÖNIG, *Chem. Ber.*, 97, 1964, p. 2891.
(15) L. M. JACKMAN et S. STERNHELL, *Application of Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy in organic Chemistry*, Pergamon Press, second edition, 1969, p. 209.

Institut de Chimie de l'Université de Besançon,
32, *rue Mégevand,*
25030 *Besançon-Cedex.*

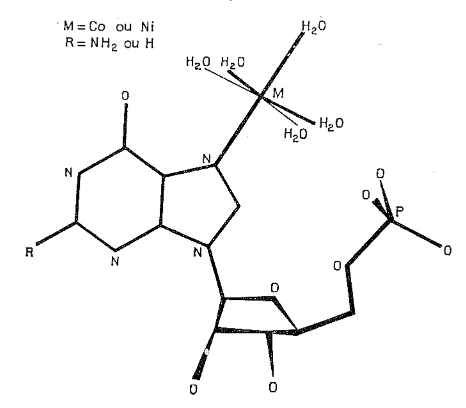
CHIMIE DES NUCLÉOTIDES. — *Mise en évidence par diffraction* X *de la liaison métal*-N (7) *dans deux complexes hydratés du cobalt avec la guanosine 5'-monophosphate et l'inosine 5'-monophosphate.* Note (*) de MM. **Patrice de Meester, David M. L. Goodgame, T. Jeffrey Jones** et **Andrzej C. Skapski**, présentée par M. René Truhaut.

L'étude par diffraction X des monocristaux de

$[Co(5'\text{-}GMP)(H_2O)_5], 3\,H_2O$ et $[Co(5'\text{-}IMP)(H_2O)_5], 2\,H_2O$

a montré que ces complexes sont isostructuraux aux complexes analogues formés avec le nickel et, de ce fait, le cobalt est lié au nucléotide à la seule position N (7) et non pas au groupe phosphate.

La résonance magnétique nucléaire et d'autres méthodes spectrales ont été jusqu'à présent les principales sources d'information utilisées dans l'étude des sites possibles de liaison des métaux de transition avec les nucléotides. Malheureusement, l'interprétation de tels résultats n'a pas toujours été sans ambiguïté, ce qui en fait un sujet de



Vue schématique de la structure moléculaire d'un groupe de dérivés métalliques de formule $[ML(H_2O)_5]$ ou L représente 5'-GMP ou 5'-IMP.

controverse [(1)-(6)]. Tandis que des résultats définitifs dus à l'analyse structurale par diffraction X se sont accumulés en ce qui concerne l'étude des complexes métal-base nucléotide et des systèmes étroitement apparentés (7), c'est seulement tout récemment que les premières déterminations structurales de complexes formés entre un métal de transition et des nucléotides ont été publiées : celles d'un complexe hydraté du nickel avec la guanosine 5'-monophosphate $[Ni(5'-GMP)(H_2O)_5], 3\,H_2O$ (8) et d'un complexe similaire d'un nucléotide mineur, l'inosine 5'-monophosphate, $[Ni(5'-IMP)(H_2O)_5], 2\,H_2O$ (9). Ces études structurales ont montré que dans ces deux derniers cas, le groupe phosphate n'était pas directement lié à l'ion métallique comme cela était supposé jusqu'à présent.

Nous avons préparé les complexes de cobalt, $[Co(5'-GMP)(H_2O)_5], 3\,H_2O$ et $[Co(5'-IMP)(H_2O)_5], 2\,H_2O$, et l'étude par diffraction X de leurs monocristaux a

clairement démontré qu'ils avaient la même structure que les complexes du nickel correspondants. Ce type de structure est représenté dans la figure. Dans cette structure, le métal est lié au nucléotide à la seule position N (7) du groupe guanine ou hypoxanthine, et les cinq autres positions de coordination octahédrique du métal sont occupées par des molécules d'eau. D'autres molécules d'eau sont présentes dans le réseau en tant que molécules de cristallisation. Bien qu'il n'y ait aucune liaison directe métal-phosphate, il existe des ponts hydrogène intramoléculaires formés entre deux molécules d'eau appartenant à la sphère de coordination du métal et des atomes d'oxygène du groupe phosphate.

RÉSULTATS ET DISCUSSION. — Le composé [Co (5'-GMP) $(H_2O)_5$], $3H_2O$ a été obtenu comme suit : des quantités équimolaires de Na_2 (5'-GMP), 1/2 H_2O et de nitrate de cobalt hydraté ont été mélangées dans une solution aqueuse à pH 6,5. La solution a été chauffée à 60°C pendant vingt minutes et laissée reposer pendant plusieurs jours. Les cristaux prismatiques roses formés ont été lavés avec un peu d'eau froide et séchés à l'air. Des cristaux de [Co (5'-IMP) $(H_2O)_5$], 2 H_2O, se présentant sous forme de plaquettes minces, ont été obtenus de la même manière en utilisant Na_2 (5'-IMP), H_2O (des cristaux de même qualité ont été obtenus sans chauffer la solution).

Des clichés d'oscillation et de Weissenberg furent utilisés pour établir les dimensions de la maille unitaire et le groupe spatial des deux dérivés du cobalt. Les dimensions précises de leurs mailles unitaires ont été obtenues en mesurant des réflections à angle élevé en thêta (θ) sur un diffractomètre « Siemens » à quatre cercles et furent améliorées par un procédé de moindres-carrés. Les données cristallographiques sont résumées dans le tableau et sont très semblables à celles trouvées pour les dérivés correspondants du nickel. Cette grande similarité s'étend également à la distribution des intensités des réflections sur les clichés de Weissenberg et ceci établit que chaque paire de dérivés est strictement isostructurale. Dans chaque cas le volume de la maille du complexe de cobalt est d'environ 1 % plus élevé que celui du dérivé correspondant du nickel, ce qui est en accord avec le volume légèrement supérieur de l'atome de cobalt.

TABLEAU

Données cristallographiques des deux dérivés du cobalt avec 5'-GMP *et* 5'-IMP *et comparaison avec celles des dérivés correspondants du nickel*

Données Cristallo-graphiques...	(I) Ce travail	(II) [8]	(III) Ce travail	(IV) [9]
Système........	Monoclinique	Monoclinique	Orthorhombique	Orthorhombique
a (Å)...........	27,647 (5)	27,604 (4)	6,861 (1)	6,853 (1)
b (Å)...........	11,133 (3)	11,087 (2)	10,879 (1)	10,812 (2)
c (Å)...........	6,724 (2)	6,715 (2)	26,011 (4)	25,925 (3)
β (°)...........	93,62 (2)	93,94 (1)		
V (Å³).........	2 065,5	2 050,2	1 941,6	1 920,9
Z.............	4	4	4	4
Groupe spatial.	C 2	C 2	$P\,2_1\,2_1\,2_1$	$P\,2_1\,2_1\,2_1$

(I) [Co (5'-GMP) $(H_2O)_5$], 3 H_2O; (II) [Ni (5'-GMP) $(H_2O)_5$], 3 H_2O; (III) [Co (5'-IMP) $(H_2O)_5$], 2 H_2O (IV) [Ni (5'-IMP) $(H_2O)_5$], 2 H_2O.

Les résultats analytiques sont conformes aux données cristallographiques [Co ($C_{10}H_{12}N_5O_8P$), 8 H_2O : mesuré %, C 21,51; H 5,13; calculé %, C 21,29; H 5,00; Co ($C_{10}H_{11}N_4O_8P$), 7 H_2O, mesuré %, C 22,67; H 4,88; calculé %, C 22,61; H 4,74 %].

Ogawa et Sakaguchi ont décrit la préparation de complexes du nickel et de cobalt avec 5'-GMP ([10]) et 5'-IMP ([11]) de rapport 1 : 1. Toutefois, les résultats par diffraction X et nos données analytiques ne sont pas compatibles avec le degré d'hydratation qu'ils ont rapporté, sauf dans le cas de Ni (5'-IMP), 7 H_2O. Le contenu plus faible en eau rapporté par ces auteurs dans le cas de Co (5'-GMP), 2 H_2O, Ni (5'-GMP), 2 H_2O et Co (5'-IMP), 5 H_2O est très probablement une conséquence de leur méthode de séchage bien plus intense (pour les complexes de 5'-GMP, ces composés ont été séchés sous vide à 50°C, en présence de P_2O_5). Tous nos composés ont été séchés à l'air.

L'étude des spectres infrarouges a laissé supposer [([10]), ([11])] que dans tous ces quatre composés, le groupe phosphate était lié au métal. Dans le cas de Ni (5'-IMP), 7 H_2O, cette prédiction n'a pas été confirmée par l'étude structurale aux rayons X ([9]). Pour les autres, lors de la déshydratation, une transformation du type de structure indiqué dans la figure, à celle impliquant des liaisons métal-phosphate ne peut pas être écartée. De fait, une structure comportant de telles liaisons a été trouvée dans Zn (5'-IMP), H_2O ([12]). Cependant, des conditions *in vivo* favoriseraient une présence élevée de molécules d'eau dans la sphère de coordination du métal, tel que cela se produit dans les composés que nous avons mentionnés et aussi dans un complexe formé entre le manganèse et 5'-GMP ([13]).

Il reste à voir quelle peut être la généralité d'un tel arrangement structural et jusqu'à quel point d'autres sites de liaison pourraient être utilisés si d'autres métaux et/ou d'autres nucléotides étaient choisis.

Le « Cardiganshire Local Education Authority » a accordé une bourse à l'un d'entre nous (T. J. J.) et M. K. I. Jones a effectué des dosages microanalytiques.

(*) Séance du 29 juillet 1974.

([1]) A. T. Tu et C. G. Friedrich, *Biochemistry*, 7, 1968, p. 4367.
([2]) T. A. Glassman, C. Cooper, L. W. Harrison et T. J. Swift, *Biochemistry*, 10, 1971, p. 843.
([3]) G. L. Eichhorn, N. A. Berger, J. J. Butzow, P. Clark, J. M. Rifkind, Y. A. Shin et E. Tarien, *Adv. Chem. Ser.*, n° 100, 1971, p. 135.
([4]) R. M. Izatt, J. J. Christensen et J. H. Rytting, *Chem. Rev.*, 71, 1971, p. 43.
([5]) M. Ogawa. Y. Urata et T. Sakaguchi, *Bunseki Kagaku*, 20, 1971, p. 36.
([6]) G. Kotowycz et O. Suzuki, *Biochemistry*, 12, 1973, p. 5325.
([7]) P. de Meester, D. M. L. Goodgame, A. C. Skapski et Z. Warnke, *Biochim. Biophys. Acta*, 324, 1973, p. 301, et références mentionnées.
([8]) P. de Meester, D. M. L. Goodgame, A. C. Skapski et B. T. Smith, *Biochim. Biophys. Acta*, 340, 1974, p. 113.
([9]) G. R. Clark et J. D. Orbell, *Chem. Commun.*, 1974, p. 139.
([10]) M. Ogawa et T. Sakaguchi, *Yakugaku Zasshi*, 91, 1971, p. 750.
([11]) M. Ogawa et T. Sakaguchi, *Chem. Pharm. Bull.*, 19, 1971, p. 1650.
([12]) P. de Meester, D. M. L. Goodgame, T. J. Jones et A. C. Skapski, *Biochim. Biophys. Acta*, 353, 1974, p. 392.
([13]) P. de Meester, D. M. L. Goodgame, T. J. Jones et A. C. Skapski, *Biochem. J.*, 139, 1974, p. 791.

Department of Chemistry,
Imperial College,
London SW 7 2 AY,
Angleterre.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Compositions pyrotechniques. Calorimétrie.* Note (*)

de M. **André Chazal** et Mme **Claude Patin**, transmise par M. Georges Champetier.

Les conditions expérimentales de mesure et d'étalonnage de l'énergie libérée par une composition pyrotechnique sont étudiées en fonction de la cinétique de la réaction et du confinement.

Les compositions pyrotechniques libèrent une haute énergie dans un temps imposé, généralement très court et l'étude des systèmes qui utilisent ces compositions demande, en particulier, la connaissance de leurs données thermodynamiques; malheureusement pour de très nombreuses compositions, faciles à réaliser à l'heure actuelle, ces données sont bien souvent mal connues ou inexistantes et seule une campagne systématique de mesures nous permet de les atteindre.

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE. — La mesure de l'énergie de la réaction est effectuée en tirant la composition dans une microbombe calorimétrique et le flux thermique dégagé est enregistré par thermopiles avec un dispositif analogue au microcalorimètre Tian-Calvet. L'enregistrement est donc celui d'un choc thermique; les hauteurs des pics liées aux grandeurs des chocs fournissent très rapidement de nombreuses données en évitant l'intégration du thermogramme. En effet, cette intégration a pour inconvénients de nécessiter dans le temps un long retour au zéro et d'entraîner quelque imprécision lors de la planimétrie de la « traînée » accompagnant ce retour à la température référentielle.

Pour les compositions utilisées, l'ordre de grandeur des énergies est de 500 à 2 000 cal.g^{-1} libérée dans des temps compris entre 1 et 10^{-6} s, et souvent les compositions sont employées en atmosphère confinée.

Or l'étalon thermique de combustion actuellement le mieux défini est l'acide benzoïque brûlé sous pression d'oxygène pur en quelques centaines de milli-secondes. Un étalon formé d'un mélange de chromate de baryum et de zirconium a bien été proposé ([1]) mais ses paramètres (granulométrie, pureté des composants, ...) n'ont pas été actualisés et dans ces conditions cet étalon ne correspond plus aux exigences actuelles.

Dans la pratique courante la hauteur du pic de la substance testée est comparée à la hauteur du pic étalon de l'acide benzoïque sans qu'il soit tenu compte de la cinétique de chacune des réactions. Or le temps de réaction et le confinement sont deux paramètres susceptibles de modifier le potentiel thermique d'une composition pyrotechnique, aussi une étude théorique a-t-elle été réalisée pour déterminer l'influence de ces paramètres sur la hauteur du pic enregistré, tous les autres paramètres étant bloqués.

PRINCIPE DE L'ÉTUDE THÉORIQUE. — Le système expérimental (bombe calorimétrique, détecteur, puits de chaleur) constitue un mur hétérogène cylindrique à symétrie axiale dont les paramètres géométriques et thermiques sont connus. L'énergie libérée est représentée par un créneau entré sur la paroi interne de la bombe; durée et hauteur du créneau sont bien définies. Le profil de température est déterminé par une méthode déjà indiquée ([2]).

INFLUENCE DE LA CINÉTIQUE DE LA RÉACTION CHIMIQUE. — Pour un certain dispositif et pour une bande des temps (le présent exemple couvre bien une partie de la calorimétrie classique de combustion) dont les bornes varient seulement d'un facteur 15, les calculs conduisent aux résultats résumés par les valeurs extrêmes suivantes :

TABLEAU I

Durée du choc (s)	Hauteur du choc en unités arbitraires		Rapport
	pour 418 J	pour 209 J	(418/209)
0,320...............	2,13011	1,06491	2,000272
5,020...............	2,11878	1,05913	2,000491

Conséquences. — Pour une même énergie libérée en des temps différents, la variation de la hauteur du pic est de 0,5 à 0,6 %; la hauteur du pic dépend d'une façon sensible de la cinétique de la réaction dès que l'on recherche une précision supérieure à 1 %;

— pour une même durée totale de la réaction le rapport des intensités est sensiblement constant (variation 0,01 % à 0,320 ou à 5,020 s); ici la hauteur du pic est pratiquement proportionnelle à l'intensité;

— dans le cas le plus défavorable (pour cet exemple diagonalisation des valeurs extrêmes) l'erreur peut être de 1,1 % si la comparaison de deux réactions ne tient pas compte de leur cinétique.

AUTRE CONSÉQUENCE PRATIQUE. — Lors du tir la paroi interne de la bombe est portée à haute température et suivant les compositions tirées, elle peut être tapissée au bout d'un certain temps d'une microcouche soit de bonne conductivité thermique (particules métalliques) soit d'isolant (oxydes). Pour concrétiser le problème, les valeurs suivantes ont été calculées avec une couche de $3,75.10^{-2}$ mm de conductivité thermique $3,6.10^{-3}$ $W.cm^{-1}.K^{-1}$ (l'épaisseur de la paroi de la bombe est corrigée d'une valeur égale à celle de l'isolant).

TABLEAU II

Durée du choc (s)	Hauteur d'un choc de 418 J	
	Paroi corrigée	Paroi isolée
0,320..............	2,05689	1,30191
5,020..............	2,04595	1,29672

La variation relative de la hauteur du choc par rapport à la durée est la même que précédemment mais la présence de la couche d'isolant thermique abaisse la hauteur du choc d'un facteur 0,633. On peut ainsi évaluer que la formation d'une couche isolante de 1 μ entraîne facilement une erreur de 1 à 2 %. Lors des séries de tirs, il faut tenir compte de cet inconvénient pour établir la périodicité de l'étalonnage.

INFLUENCE DU CONFINEMENT. — Dans de très nombreux cas les compositions pyrotechniques réagissent en atmosphère confinée si ce n'est bien souvent à l'intérieur de leur propre volume. Pour se rapprocher de la réalité il n'est donc plus possible de mesurer l'énergie libérée en atmosphère même inerte comme un gaz rare, mais il est nécessaire de diminuer au maximum le volume interne de la bombe. Ceci pose le problème de calculer pour le pic thermique la relation entre sa hauteur et le volume de la chambre de tir — autrement dit l'épaisseur de la paroi de la bombe —, toutes autres choses restant par ailleurs identiques; on obtient ainsi, par exemple :

TABLEAU III

			Rapport des Hauteurs
Épaisseur de la bombe (en cm)........	0,55	1,03	–
Hauteur du pic (en u. a.).............	–	–	–
Valeur calculée......................	2,19426	1,48944	1,473
Valeur expérimentale..................	8,53	6,00	1,42

Valeurs calculées et expérimentales coïncident à mieux que 3,5 % près, il est donc possible de corriger les résultats expérimentaux obtenus en tir confiné pour les rapporter au seul étalon de base actuel, l'acide benzoïque brûlé sous 25 bars d'oxygène.

CONCLUSION. — En l'absence actuelle d'étalon pyrotechnique, les valeurs des énergies libérées par les compositions pyrotechniques sont rapportées à l'étalon benzoïque. La valeur exacte de l'énergie libérée ne peut être atteinte que si un certain nombre de précautions sont prises :

pour acquérir rapidement ces données la méthode balistique est utilisée, mais l'étude théorique du choc thermique à travers le dispositif de mesure fait alors apparaître l'influence de la cinétique de la réaction chimique. Lorsqu'une précision de l'ordre de 1 % est désirée la mesure calorimétrique est accompagnée de l'enregistrement du flash produit après initiation par fil chaud;

le vieillissement chimique superficiel de la paroi interne de la bombe calorimétrique modifie l'enregistrement du choc balistique;

les variations dues au confinement peuvent être corrigées avec une bonne approximation.

(*) Séance du 29 juillet 1974.

(1) J. I. MINOR et G. T. ARMSTRONG, NBS Report, 9928, 1968; G. T. ARMSTRONG, *Colloque international de Thermochimie*, Marseille, 1971, p. 201.

(2) C. PATIN et H. PATIN, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 311.

A. C. :
Direction des Constructions et Armes navales, Groupe d'Etudes et Recherches de Pyrotechnie, 83800 *Toulon-Naval;*

Cl. P. :
Centre Scientifique Saint-Jérôme U 3, 13397 *Marseille-Cedex* 4.

THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE. — *Généralisation aux systèmes multicomposants de l'intégration de la relation de Gibbs-Duhem par la méthode de Wagner.* Note (*) de MM. **Alain Vermande** et **Ibrahim Ansara**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'intégration de la relation de Gibbs-Duhem suivant la méthode de Wagner est généralisée aux systèmes multicomposants. La formulation obtenue permet de déduire les grandeurs thermodynamiques partielles de mélange des différents constituants à partir de la connaissance de l'une d'entre elles.

La méthode d'intégration de la relation de Gibbs-Duhem proposée par Wagner ([1]) est généralisée à un système multicomposant. Dans un système monophasé contenant m constituants à température et pression constantes, cette relation lie les variations des grandeurs partielles d'une fonction d'état. Appliquée aux variations d'enthalpie libre partielle, elle s'écrit :

$$\sum_{i=1}^{i=m} x_i\, d\overline{G}_i = 0, \tag{1}$$

où x_i représente la fraction molaire du constituant i.

En choisissant les m-1 variables indépendantes x_1 et $y_i = x_i/1-x_1$, la relation (1) peut se mettre sous la forme

$$\frac{x_1}{1-x_1} d\overline{G}_{(1)} + \sum_{i=2}^{i=m-1} y_i (d\overline{G}_{(i)} - d\overline{G}_{(m)}) + d\overline{G}_{(m)} = 0, \tag{2}$$

avec

$$\overline{G}_{(i)} = f(x_1, y_2, \ldots, y_{m-1}).$$

Les différentielles étant explicitées par rapport aux variables indépendantes on obtient en regroupant d'une part les termes en dx_1 :

$$\frac{x_1}{1-x_1} G_{(1)_1} + \sum_{i=2}^{i=m-1} y_i (G_{(i)_1} - G_{(m)_1}) + G_{(m)_1} = 0 \tag{3}$$

et d'autre part, les termes en dy_k :

$$\frac{x_1}{1-x_1} G_{(1)_k} + \sum_{i=2}^{i=m-1} y_i (G_{(i)_k} - G_{(m)_k}) + G_{(m)_k} = 0, \tag{4}$$

où

$$G_{(1)_1} = \frac{\partial \overline{G}_{(1)}}{\partial x_1}, \qquad G_{(i)_1} = \frac{\partial \overline{G}_{(i)}}{\partial x_1}, \qquad G_{(i)_k} = \frac{\partial \overline{G}_{(i)}}{\partial y_k},$$

avec

$$2 \leqq k \leqq m-1.$$

La dérivation de la relation (3) par rapport aux différentes variables y_f ($2 \leqq f \leqq m-1$) conduit à $(m-2)$ relations du type

$$\frac{x_1}{1-x_1} G_{(1)_{1f}} + \sum_{i=2}^{i=m-1} y_i (G_{(i)_f} - G_{(m)_f}) + (G_{(f)_1} - G_{(m)_1}) + G_{(m)_{1f}} = 0, \tag{5}$$

alors que les $(m-2)$ relations du type (4) dérivées par rapport à x_1 conduisent à $(m-2)$ équations telles que

$$(6)\qquad \frac{x_1}{1-x_1}\mathrm{G}_{(1)k_1}+\frac{1}{(1-x_1)^2}\mathrm{G}_{(1)_k}+\sum_{i=2}^{i=m-1} y_i(\mathrm{G}_{(i)_{k1}}-\mathrm{G}_{(m)_{k1}})+\mathrm{G}_{(m)_{k1}}=0,$$

où

$$\mathrm{G}_{(i)_{1f}}=\frac{\partial^2\overline{\mathrm{G}}_{(i)}}{\partial x_1\,\partial x_f}\qquad\text{et}\qquad \mathrm{G}_{(j)_{k1}}=\frac{\partial^2\overline{\mathrm{G}}_{(j)}}{\partial y_k\,\partial x_1}$$

Pour relier les grandeurs partielles des $(m-1)$ constituants à celle du constituant 1, les relations (6) sont soustraites des relations (5) en choisissant $k=f$. On obtient :

$$(7)\qquad \left[-\frac{1}{(1-x_1)^2}\mathrm{G}_{(1)_f}+\mathrm{G}_{(f)_1}-\mathrm{G}_{(m)_1}=0\right]_{f=k}.$$

La somme de ces relations (7) multipliées par y_f conduit à

$$(8)\qquad \sum_{f=2}^{f=m-1} y_f\left[-\frac{1}{(1-x_1)^2}\mathrm{G}_{(1)_f}+\mathrm{G}_{(f)_1}-\mathrm{G}_{(m)_1}\right]=0.$$

Elle est retranchée de l'équation (3) ,et après réarrangement la relation suivante est obtenue :

$$(9)\qquad \mathrm{G}_{(m)_1}=\frac{-x_1}{1-x_1}\mathrm{G}_{(1)_1}-\sum_{f=1}^{f=m-1} y_f\frac{1}{(1-x_1)^2}\mathrm{G}_{(1)_f}.$$

En combinant cette équation avec les expressions (7), il vient :

$$(10)\qquad \mathrm{G}_{(f)_1}=\frac{-x_1}{1-x_1}\mathrm{G}_{(1)_1}+\frac{1}{(1-x_1)^2}\mathrm{G}_{(1)_f}-\sum_{f=2}^{f=m-1} y_f\,\mathrm{G}_{(1)_f}.$$

L'intégration de ces relations se fait commodément sur les variations des grandeurs partielles d'excès dont les valeurs sont finies dans tout l'intervalle de concentration. Elle peut être effectuée en fixant les variables y d'une part, x_1 variant de 0 ou 1 à x_1^* d'autre part.

A titre d'exemple, si l'on considère les variations d'enthalpie libre d'excès référées aux corps purs, l'intégration de la relation (9) pour y donné et $0 < x_1 < x_1^*$ conduit à

$$\Delta\overline{\mathrm{G}}^{xs}_{(m)}-(\Delta\overline{\mathrm{G}}^{xs}_{(m)})_{x_1=0}=\left[\frac{-x_1}{1-x_1}\Delta\overline{\mathrm{G}}^{xs}_{(1)}\right]_{x_1^*}$$
$$+\int_0^{x_1^*}\left[\frac{1}{(1-x_1)^2}\frac{\partial\Delta\overline{\mathrm{G}}^{xs}_{(1)}}{\partial x_1}-\frac{1}{(1-x)^2}\sum_{i=2}^{i=m-1}\frac{\partial\Delta\overline{\mathrm{G}}^{xs}_{(1)}}{\partial y_i}\right]dx_1,$$

alors que les relations (10), intégrées dans les mêmes conditions, conduisaient à

$$\Delta\overline{\mathrm{G}}^{xs}_{(f)}-(\Delta\overline{\mathrm{G}}^{xs}_{(f)})_{x_1=0}$$
$$=-\left[\frac{x_1}{1-x_1}\Delta\overline{\mathrm{G}}^{xs}_{(1)}\right]_{x_1^*}$$
$$+\int_0^{x_1^*}\left[\frac{1}{(1-x_1)^2}\frac{\partial\Delta\overline{\mathrm{G}}^{xs}_{(1)}}{\partial x_1}-\frac{1}{(1-x_1)^2}\left(\frac{\partial\Delta\overline{\mathrm{G}}^{xs}_{1}}{\partial y_f}\right)-\sum_{i=2}^{i=m-1} y_i\frac{\partial\Delta\overline{\mathrm{G}}^{xs}_{1}}{\partial y_i}\right]dx_1.$$

Les termes $\Delta \overline{G}^{xs}_{(f)}$ ou $\Delta \overline{G}^{xf}_{(m)}$ pour $x_1 = 0$ nécessitent la connaissance des grandeurs thermodynamique du système ne contenant pas le constituant 1. Les différentes valeurs $(\partial \Delta \overline{G}_{xs}/\partial y_i)$ sont évaluées pour x_1 et y_i donnés.

En intégrant de 1 à x_1 des expressions analogues sont obtenues; les constantes d'intégration $\Delta \overline{G}^{xs}_{(f)}$ ou $\Delta \overline{G}^{xs}_{(m)}$ pour $x_1 = 1$ sont identifiées aux variations d'enthalpie libre d'excès des constituants f ou m pour les systèmes bniaires $(1, m)$ ou $(1, f)$. Ceci nécessite la connaissance des grandeurs partielles limites des $(m-1)$ systèmes binaires.

Cette méthode, contrairement à celle proposée par Darken (2), évite l'évaluation de la grandeur intégrale. Comparée aux méthodes de Schumann (3) et Gokcen [(4), (5)], son exploitation est plus facile dans certains domaines d'homogénéité et plus particulièrement dans les solutions diluées.

(*) Séance du 17 juin 1974.

(1) C. WAGNER, *Thermodynamics of alloys*, Addison-Wesl. Pub. Co. Inc., 1952, p. 15.
(2) L. S. DARKEN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 2909.
(3) R. SCHUHMANN, *Acta Met.*, 3, 1955, p. 219.
(4) N. A. GOKCEN, *J. Phys. Chem.*, 64, 1960, p. 401.
(5) N. A. GOKCEN, Aerospace Corporation, REPT n° TR-0059 (6210-10)-2, 1971, L. A., U. S. A.

Laboratoire de Thermodynamique
et Physicochimie métallurgiques
associé au C. N. R. S. (L. A. 29)-*E.N.S.E.E.G.*,
Domaine Universitaire,
B. P. n° 44,
38401 *Saint-Martin d'Hères.*

ÉLECTROCHIMIE. — *Influence des donneurs de protons sur la réduction électrochimique du benzoyl-2 thiophène dans l'acétonitrile.* Note (*) de MM. **Pierre Foulatier, Jean-Pierre Salaun** et **Claude Caullet**, présentée par M. Gaston Charlot.

La réduction du benzoyl-2 thiophène en présence d'acide acétique et d'acide benzoïque nous avait permis d'isoler le pinacol correspondant.

En présence d'eau ou de phénol comme donneurs de protons nous avons pu *isoler* l'alcool secondaire.

INTRODUCTION. — La réduction de composés carbonylés dans les solvants aprotiques se fait généralement selon un mécanisme comportant deux étapes monoélectroniques :

$$R_1R_2C{=}O + e^{\ominus} \rightleftarrows R_1R_2\dot{C}-O^{\ominus},$$

$$R_1R_2\dot{C}-O^{\ominus} + e^{\ominus} \rightleftarrows R_1R_2\overset{\ominus}{C}-O^{\ominus}.$$

Dans les solvants aprotiques l'addition d'acides faibles HA (eau, phénol, acide acétique, acide benzoïque,...) susceptibles de fournir des protons a permis à Given et Peover [1] de proposer le mécanisme suivant :

$$(E_1)\qquad R_1R_2C{=}O + e^{\ominus} \rightleftarrows R_1R_2\dot{C}-O^{\ominus},$$

$$R_1R_2\dot{C}-O^{\ominus} + HA \rightleftarrows R_1R_2\dot{C}-OH-A^{\ominus},$$

$$(E_2)\qquad R_1R_2\dot{C}-OH + e^{\ominus} \rightleftarrows R_1R_2\overset{\ominus}{C}-OH,$$

$$R_1R_2\overset{\ominus}{C}-OH + HA \rightleftarrows R_1R_2CH-OH + A^{\ominus}.$$

Le radical neutre se réduisant généralement à un potentiel (E_2) plus positif que le composé carbonylé lui-même (E_1); une seule vague à 2 F est observée.

En appelant m le rapport

$$m = \frac{(HA)_S}{(C)_S},$$

où $(HA)_S$ et $(C)_S$ désignent respectivement les concentrations de donneur de protons et de substance électroactive introduite dans le solvant, l'équation de la vague unique correspondant au mécanisme ci-dessus est

$$(1)\qquad E = \text{Cte} + \frac{RT}{F}\ln\frac{(i_d - i)\left[(m/2)\,i_d - i\right]}{i}.$$

L'utilisation de l'équation est limitée aux cas où $m \geqq 2$; l'acide étant présent en quantité suffisante pour avoir une coalescence complète des deux vagues.

1. ÉTUDE POLAROGRAPHIQUE. — 1° *Influence de l'eau.* — L'eau est un acide trop faible dans l'acétonitrile pour avoir un effet visible en faibles quantités [2].

Par addition de quantités croissantes d'eau, à une solution de benzoyl-2 thiophène les deux vagues v_1 et v_2 ($E_{1/2} = -2{,}24$ et $-2{,}64$ V/Ag-Ag$^+$ 10^{-2} M) sont modifiées comme suit :

La première vague v_1 reste pratiquement inchangée tandis que v_2 se déplace vers les potentiels plus positifs (*fig.* 1); le potentiel de demi-vague de v_2 tend vers une valeur

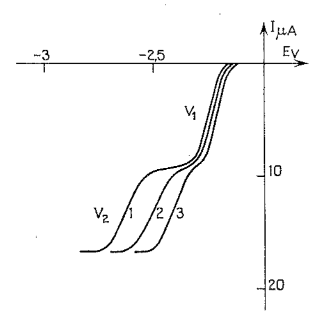


Fig. 1. — Déformation des courbes $i = f(E)$ par addition d'eau.
1, (Th—Co—φ) = 8.10^{-4} M;
2, avec $[H_2O] = 2$ M;
3, avec $[H_2O] = 9$ M.

limite $E = -2{,}40$ V/Ag-Ag$^+$, sans atteindre la coalescence complète des deux vagues, même pour de fortes concentrations en eau (20 Ml^{-1}).

2° *Influence du phénol.* — L'addition de phénol se traduit par une croissance de la première vague v_1 aux dépens de v_2 [[1], [3]]. Une vague unique de hauteur double de v_1 et de potentiel de demi-vague $E = -2{,}22$ V/Ag-Ag$^+$ est observée pour $m = 2$ (*fig.* 2).

Une coulométrie effectuée sur le palier de cette vague unique ($m = 2$) montre que la réduction complète consomme 2 F/mole. L'analyse logarithmique classique de cette vague $E = f\{\log[i/(i_l - i)]\}$ nous donne une droite de pente 0,150 V/décade ce qui ne correspond pas à un mécanisme biélectronique.

La même analyse effectuée à partir de l'équation (I) nous donne une droite de pente 0,063 V/décade, ce qui est en accord avec le mécanisme et l'équation proposés par Given et Peover [1].

Lorsque l'on suit par polarographie l'évolution d'une réduction à potentiel contrôlé, en présence de donneurs de protons, on note la disparition progressive des vagues de réduction, sans noter l'apparition de vagues d'oxydation.

2. SPECTROPHOTOMÉTRIE ULTRAVIOLETTE. — Seule l'étude de la réduction à potentiel contrôlé en présence d'eau a pu être faite; le phénol absorbant dans la région où se situent les deux maximums d'absorption du benzoyl-2 thiophène (288-257 nm).

Après réduction sur le palier de v_1 en présence d'eau, nous observons un maximum situé à 235 nm, la même opération menée sur le palier de v_2 conduit à un maximum situé à 237 nm.

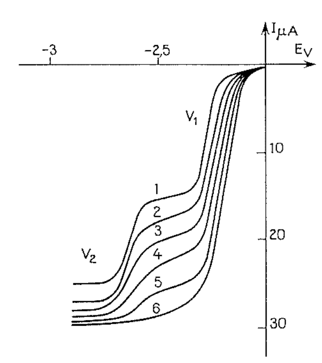


Fig. 2. — Déformation des courbes $i = f(\mathrm{E})$ par addition de phénol.
1, $m = 0$; 2, $m = 0{,}3$; 3, $m = 0{,}6$; 4, $m = 1$;
5, $m = 1{,}5$; 6, $m = 2$.

3. Réductions préparatives. — Lorsque l'on effectue une réduction en présence de phénol à un potentiel $\mathrm{E} = -2{,}40$ V/Ag-Ag^{+} (cas où $m = 2$) on isole le thiényl-2, phényl-méthanol (Rdt 83 %). F 58-59°C.

Le même produit (I) a été isolé après réduction à un potentiel correspondant au palier de v_2 ($\mathrm{E} = -2{,}50$ V/Ag-Ag^{+}) en présence d'eau.

(I)

Cet alcool a été identifié par microanalyse, spectrométrie infrarouge et RMN; en outre il présente en spectrophotométrie ultraviolette un maximum d'absorption situé à 237 nm.

Interprétation. — La réduction du benzoyl-2 thiophène en présence d'eau ou de phénol nous a conduit à la formation de l'alcool secondaire correspondant. A la différence des réductions effectuées en présence d'acide acétique et d'acide benzoïque où nous avions obtenu le pinacol par dimérisation du radical $\mathrm{Th}-\dot{\mathrm{C}}(\mathrm{OH})-\Phi$, nous observons la réduction de ce radical immédiatement après sa formation pour aboutir à l'alcool secondaire.

(*) Séance du 5 août 1974.

(1) R. H. Given et M. E. Peover, *J. Chem. Soc.*, 1, 1960, p. 385 et 465.
(2) S. Wawzonek et A. Gundersen, *J. Electrochem. Soc.*, 107, 1960, p. 537.
(3) P. H. Given et M. E. Peover, *Coll. Czech. Chem. Com.*, 25, 1960, p. 3195.

Équipe de Recherche de Chimie analytique
de l'Institut Scientifique de Haute-Normandie
et Laboratoire de Chimie analytique
de l'Institut National Supérieur
de Chimie industrielle de Rouen,
B. P. n° 8,
76130 *Mont-Saint-Aignan.*

CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE. — *Étude d'une nouvelle phase stationnaire constituée par du squalénol triméthylsilicié.* Note (*) de Mme **Nadine Isacesco,** MM. **Sid-Ahmed Taleb-Bendiab, Michel Chatzopoulos, Jean-Pierre Montheard** et **Jean-Maurice Vergnaud**, présentée par M. Gaston Charlot.

Un nouveau solvant est préparé pour la chromatographie en phase gazeuse, en éthérifiant un hexol préparé à partir du squalène, avec le triméthylchlorosilane. Le produit ainsi formé ne possède plus de double liaison, ni de groupements OH; sa stabilité thermique est aussi bonne que celle du squalane. Les propriétés de ce solvant pour la chromatographie sont comparées à celles du squalane : ce solvant permet une réduction moyenne du temps de rétention de 30 % pour les alcanes et de 40 % pour les alcools.

Un nouveau solvant est proposé pour la chromatographie en phase gazeuse : Il s'agit de l'éther triméthylsilicié de l'hexol du squalène (*fig.* 1).

Nous décrivons successivement la préparation de ce solvant, ses propriétés physiques et sa stabilité thermique, et les possibilités qu'il peut offrir en chromatographie.

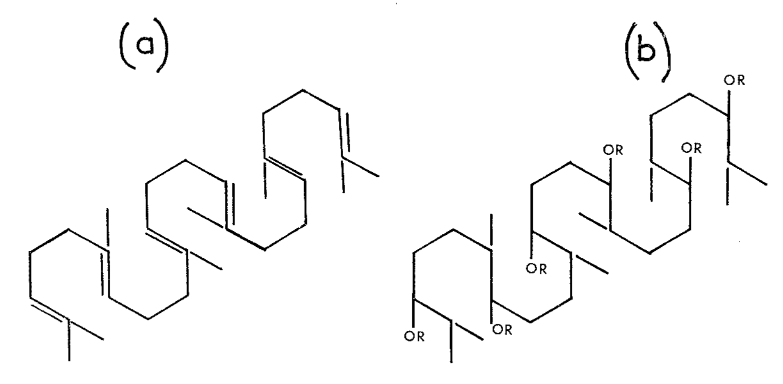


Fig. 1

(*a*) Formule du squalène.

(*b*) Formule de l'éther triméthylsilicié de l'hexol de squalène [R = Si (CH_3) 3].

PRÉPARATION. — Par addition de l'hydrure de bore (préparé par addition de l'éthérate de trifluorure de bore sur le borohydrure de sodium) sur les doubles liaisons [1] du squalène, suivie de l'oxydation par le mélange eau oxygénée-soude, on fixe six groupements OH secondaires (infrarouge pic vers 3 400 cm^{-1}; RMN, disparition du pic vers 5.10^{-6} relatif au protons éthyléniques). L'hexol est traité par le mélange hexaméthyldisilazane, triméthylchlorosilane [2] en solution dans la pyridine. Le dérivé hexasilicié ne présente pas d'absorption en spectroscopie infrarouge vers 3 400 cm^{-1}, ni de protons dus aux groupes hydroxyles en RMN.

PROPRIÉTÉS THERMIQUES. — Une étude thermogravimétrique (thermobalance « Ugine-Eyraud » G 70) réalisée sur le squalane et sur le solvant proposé, a montré que la stabilité thermique de ce solvant est excellente jusqu'à 150°C.

UTILISATION EN CHROMATOGRAPHIE. — Les conditions opératoires de la chromatographie en phase gazeuse sont les suivantes :

– Chromatographe : « Perkin-Elmer » F 7.
– Colonne : longueur 2 m, diamètre intérieur : 4,60 mm.
– Support : « gas-chrom » R 60/80 mesh.
– Quantité de solvant : 25 % en poids.
– Colonne 1 contenant le squalane : 17,20 g de phase stationnaire.
– Colonne 2 contenant le squalénol silicié : 16,61 g de phase stationnaire.

Pression de l'hélium utilisé comme gaz vecteur : 1,65 atm. absolue à l'entrée.

Températures utilisées : 80, 100, 120°C.

Solutés : *n*-alcanes, hexane, heptane, octane; alcools : méthanol, éthanol, propanol, butanol.

Le temps de rétention d'un soluté peut être représenté par la relation connue (3) :

$$tr - tg = tg \frac{N\,l}{N\,g^0} \exp \frac{AG_v^0}{RT}, \qquad (1)$$

tr et *tg* représentant respectivement le temps de rétention du soluté et de l'air.

N *l* est le nombre de moles de solvant situé dans la colonne.

N g^0 est le nombre de moles de gaz vecteur situé dans la colonne, à la pression atmosphérique.

T est la température (en K) de la colonne.

Nous avons exprimé le rapport des temps $(tr\text{-}tg)/tg$ qui est la grandeur la plus caractéristique du couple soluté-solvant. Les valeurs de ce rapport sont réunies dans le tableau I pour le squalane et les différents solutés, et dans le tableau 2 pour le squalénol triméthylsilicié et les mêmes solutés.

TABLEAU I

Variation de (tr-tg)/tg avec le squalane

t (°C)	*n*-pentane	Hexane	Heptane	Octane	Méthanol	Éthanol	Propanol	Butano·
80....	1,6	4,4	10,3	23,8	0,7	1,1	3,5	7
100....	1,3	2,8	6,2	13,4	0,5	0,8	2,3	4,3
120....	0,9	1,8	3,5	7	0,3	0,6	1,4	2,5

TABLEAU II

Variatiqn de (tr-tg)/tg avec le squalénol triméthylsilicié

t (°C)	Pentane	Hexane	Heptane	Octane	Méthanol	Éthanol	Propanol	Butanol
80.....	1,4	3,2	7	16	0,6	0,8	1,7	5,2
100.....	1	2	4,3	9	0,4	0,5	1,2	3,1
120.....	0,7	1,3	2,4	4,7	0,3	0,4	0,75	1,7

Nous avons représenté sur la figure 2 la variation de log $(tr - tg)/tg$ en fonction du nombre d'atomes de carbone des *n*-alcanes.

La figure 2 *a* correspond au squalane comme solvant, et la figure 2 *b* correspond au squalénol triméthylsilicié.

Nous constatons ainsi que le solvant utilisé réduit les temps de rétention des solutés par rapport au squalane : celui de *n*-alcanes d'environ 30 %, et celui des alcools d'environ 40 %.

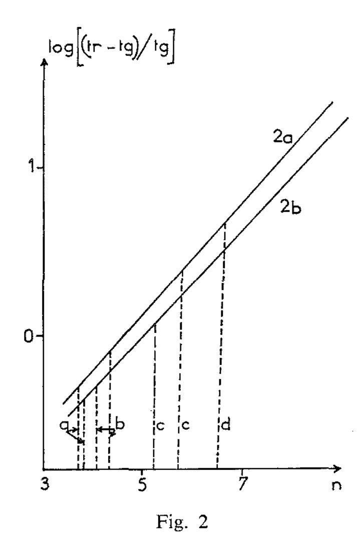


Fig. 2

Variation du log $(tr\text{-}tg)/tg$ en fonction du nombre d'atomes de carbone des *n*-alcanes à 100°C.
(2 *a*) correspond au squalane;
(2 *b*) correspond au squalénol triméthylsilicié.
Les droites en trait discontinu donnent les indices de rétention des alcools :
(*a*) méthanol; (*b*) éthanol; (*c*) propanol; (*d*) butanol.

Nous avons précisé la réduction relative des temps de rétention des alcools par rapport à ceux des alcanes, en calculant l'indice de rétention des alcools ([4]). Les indices de rétention des alcools à différentes températures est représenté dans le tableau III avec les deux solvants.

TABLEAU III

Indice de rétention des alcools

t (°C)	80°C		100°C		120°C	
Solvant	Squalane	Solvant	Squalane	Solvant	Squalane	Solvant
Méthanol..	370	390	360	370	350	360
Éthanol...	450	420	440	410	430	400
Propanol..	570	525	570	520	550	520
Butanol...	660	660	655	655	650	640

Les indices de rétention des alcools élués avec le squalane comme solvant coïncident assez bien avec les valeurs présentées par d'autres auteurs antérieurement ([5]).

La variation des temps de rétention des solutés avec la température à laquelle a eu lieu l'élution peut être définie en exprimant l'enthalpie standard de vaporisation de soluté situé dans la solution.

Le calcul de l'enthalpie standard de vaporisation est réalisé en utilisant la relation (2) obtenue en dérivant la relation (1) :

$$\frac{d \operatorname{Ln}}{d\mathrm{T}} \frac{tr - tg}{tg} = -\frac{\Delta \mathrm{H}_v^0}{\mathrm{R}}. \quad (2)$$

Les valeurs de l'enthalpie standard de vaporisation sont réunies dans le tableau IV.

TABLEAU IV

Valeurs de l'enthalpie standard de vaporisation des solutés (cal/mole)

Soluté	Pentane	Hexane	Neptane	Octane	Méthanol	Éthanol	Propanol	Butanol
Squalane.......	4 100	6 000	7 200	8 200	4 000	6 100	6 900	7 300
Solvant.........	4 400	6 000	7 100	8 200	4 500	4 700	5 400	7 400

Nous devons remarquer pour conclure que les pics des alcools présentent de longues traînées lorsqu'ils sont réalisés avec le squalane; par contre, ils sont beaucoup plus fins dans le cas de squalénol triméthylsilicié. Ce fait rend très aléatoires les valeurs des mesures des temps de rétention des alcools élués avec le squalane.

(*) Séance du 5 août 1974.

(1) H. C. BROWN et C. ZWEIFEL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 2544.
(2) C. C. SAWLEY, R. BENTLEY, M. MAKITA et W. W. WELLS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 2497.
(3) M. M. GUERMOUCHE et J. M. VERGNAUD, *J. Chromatogr.*, 58, 1971, p. 169.
(4) E. KOVATS, *Helv. Chim. Acta*, 41, 1958, p. 1915.
(5) W. O. ME REYNOLDS, *Gas Chromatographic Retention*, Data, Preston Technical Abstracts Co., 1966, p. 154.

Département de Chimie,
U. E. R. de Sciences,
23, *rue du Docteur-Michelon,*
42100 *Saint-Étienne.*

SPECTROCHIMIE. — *Interprétation des spectres Raman et infrarouge du chlorure de pyrophosphoryle.* Note (*) de MM. **Edmond Payen** et **Michel Migeon**, présentée par M. Jean Lecomte.

L'interprétation des spectres infrarouges et Raman de $P_2O_3Cl_4$, permet une caractérisation du pont POP par ses modes de vibration, de conclure à la géométrie de la molécule, de proposer une attribution pour les modes d'élongation.

PRÉPARATION. — Diverses méthodes ont été proposées pour la préparation de $P_2O_3Cl_4$ Parmi celles-ci, nous avons retenu celle de Croft et Downie ([1]), qui consiste à faire agir le chlore sur un mélange d'anhydride phosphorique et de trichlorure de phosphore dans le tétrachlorure de carbone. Nous en avons toutefois modifié les conditions expérimentales pour l'adapter au travail sur verre fritté. L'extraction du chlorure de pyrophosphoryle de la phase liquide se fait par distillation sous vide. $P_2O_3Cl_4$ distillé contient toujours des traces de $POCl_3$, celles-ci sont éliminées par évaporation sous vide à la température ordinaire.

L'analyse pondérale est en excellent accord avec la formule.

CONDITIONS D'ENREGISTREMENT DES SPECTRES ET RÉSULTATS. — Les spectres Raman ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre photoélectrique double monochromateur « Coderg ». La source utilisée est un laser He-Ne. Les cellules consistent en des tubes de verre « pyrex » de diamètre intérieur 4 mm.

Pour les spectres infrarouges nous avons utilisé un spectromètre à réseau « Perkin Elmer » 457, le liquide étant déposé entre deux faces en chlorure d'argent.

Les spectres infrarouges et Raman de $P_2O_3Cl_4$ ont été étudiés par Baudler ([2]), Gerding ([3]) ainsi que par Robinson ([4]) reprenant les résultats expérimentaux de Gerding, leurs résultats et les nôtres sont reportés dans le tableau I.

INTERPRÉTATION DES SPECTRES. — Si l'utilisation de l'anhydride phosphorique pour la préparation de $P_2O_3Cl_4$ suggère la présence d'un pont POP, c'est par la spectroscopie de vibration que nous pouvions espérer le mettre en évidence.

Trois modes de vibration sont attendus pour ce pont :

ν_1 élongation des liaisons P—O en phase.

ν_2 déformation de l'angle P—O—P.

ν_3 élongation des liaisons P—O en opposition de phase.

La résolution de l'équation séculaire, en considérant les groupements $POCl_2$ comme ponctuels et en utilisant comme constante de force et distances internucléaires les données de la littérature ([2]), nous permet de calculer les deux modes d'élongation

$$\bar{\nu}_1 = 763\,\text{cm}^{-1}, \qquad \bar{\nu}_3 = 939\,\text{cm}^{-1},$$

nous observons à 713 cm^{-1} une bande infrarouge et une raie Raman polarisée que nous attribuons à ν_1. Entre 800 et 1 200 cm^{-1}, seul le spectre infrarouge comporte une forte bande à 970 cm^{-1} qui soit attribuable à ν_3.

TABLEAU I

Raman			Infrarouge		
Baudler	Gerding	Nos résultats	Robinson	Baudler	Nos Résultats
96	–	98 P	–	–	–
159	166	171 dP	–	–	–
210	213	207 dP	–	–	–
237	–	234	–	–	–
246	249	249 P	–	–	–
267	–	–	–	–	–
296	290	290	–	–	–
320	316	328 dP	–	–	–
341	343	341 dP	–	–	–
355	364	360	–	–	–
407	408	390 dP	–	–	–
426	425	424 P	–	–	–
487	–	–	–	–	–
506	507	505 P	–	–	500
531	531	525 P	–	–	530
559	560	559 P	–	–	550
605	–	602 dP	–	–	–
–	611	–	–	–	–
626	–	622 dP	628	628	628
–	649	–	–	–	–
713	713	713 P	706	714	700
–	–	–	790	–	790
–	806	–	–	–	–
–	–	–	885	897	–
–	–	–	–	950	–
–	–	–	962	966	–
–	–	–	1 135	–	975
–	–	–	1 248	1 250	1 248
1 314	–	1 309 P	1 310	1 320	1 310

Le pont POP existe dans d'autres molécules, en particulier les pyrophosphates, Mück et Petru ([5]) ont compilé les valeurs des fréquences ν_1 et ν_3 et proposent une formule empirique liant ces deux modes

$$\bar{\nu}_1 = (0{,}32\,\nu_3 + 430)\,\text{cm}^{-1},$$

celle-ci se trouve ici aussi bien vérifiée.

Pour la détermination du mode de déformation angulaire ν_2, le calcul précédent ne peut avoir de sens, par analogie avec les ponts SiOSi et Cr O Cr, nous pensons pouvoir affirmer qu'il s'agit d'une vibration de basse fréquence, pour laquelle nous proposons 98 cm^{-1}. La publication ultérieure de travaux sur $P_2OS_2Cl_4$, nous permettra de confirmer cette attribution.

L'existence du pont POP étant établi, la géométrie de la molécule peut être déterminée. En effet, celle-ci ne peut appartenir qu'au groupe $\mathcal{C}_{2v}$ ou $\mathcal{C}_s$ si le pont POP est angulaire, $\mathcal{C}_{2h}$ s'il est linéaire. Le tableau II donne la décomposition des modes normaux suivant les espèces de symétrie dans chacune des hypothèses.

TABLEAU II

$\mathscr{C}_{2v}$..............	$7 A_1 + 4 A_2 + 6 B_1 + 4 B_2$
$\mathscr{C}_{2h}$.............	$6 Ag + 3 Bg + 5 Au + 7 Bu$
$\mathscr{C}_s$...............	$13 A' + 8 A''$

La comparaison des spectres infrarouges et Raman exclut la symétrie $\mathscr{C}_{2h}$ puisque la règle de mutuelle exclusion n'est pas vérifiée. La mesure des taux de polarisation nous permet d'éliminer la géométrie $\mathscr{C}_{2v}$ puisque le spectre Raman comporte plus de sept raies polarisées.

La molécule de chlorure de pyrophosphoryle appartient donc au groupe ponctuel de symétrie C_s, les groupements phosphoryle sont, dans le plan symétrie, disposés de part et d'autre de la ligne joignant les atomes de phosphore.

Nous pouvons également proposer l'attribution d'une partie des vibrations fondamentales de cette molécule, en particulier celle des mouvements d'élongation qui est donnée dans le tableau III par référence à celle des mouvements correspondants de $POCl_3$.

TABLEAU III

cm^{-1}	$POCl_3$	$P_2O_3Cl_4$	cm^{-1}
1 290........	ν (P=O)	ν (P=O) en phase	1 310
		ν (P=O) opp. phase	
486.........	ν_s (P—Cl)	ν_s (P—Cl) en phase	505
		ν_s (P—Cl) opp. phase	559
582.........	ν_a (P—Cl)	ν_a (P—Cl) en phase	602
		ν_a (P—Cl) opp. phase	622

L'étude des spectres de $P_2O_3F_4$ et de $P_2OS_2Cl_4$ est actuellement en cours; celle-ci devrait nous permettre de proposer une attribution complète pour ces trois molécules.

(*) Séance du 29 juillet 1974.

(1) P. C. CROFT et DOWNIE, *J. Chem. Soc.*, 3, 1960, p. 3673.
(2) M. BAUDLER et R. KLEMENT, *Chem. Ber.*, 93, 1960, p. 149.
(3) GERDING et coll., *Rec. trav. chim. Pays-Bas*, 79, 1960, p. 41.
(4) E. A. ROBINSON, *Canad. J. Chem.*, 40, n° 9, 1962, p. 1725.
(5) A. MUCK et F. PETRU, *Z. Chem.*, 11, 1971, Helft (1).

Université des Sciences et Techniques de Lille,
Centre de Spectrochimie,
Laboratoire de Spectrochimie structurale,
C. 8,
B. P. n° 36,
59650 *Villeneuve-d'Ascq.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude structurale, par microscopie électronique, d'un niobate de sodium et calcium* : $NaCa_8Nb_9O_{31}$. Note (*) de MM. **Alain Carpy** et **Richard Portier**, présentée par M. Georges Chaudron.

Sur la base de principes structuraux caractérisant la série homologue $(Na, Ca)_nNb_nO_{3n+2}$ où n est entier, une étude par microscopie électronique a permis de proposer la structure cristalline d'une phase hybride, celle du niobate de sodium et calcium $NaCa_8Nb_9O_{31}$ ($n = 4,5$). Les paramètres sont :

$$a = 3,848 \pm 0,005 \text{ Å}, \quad b = 58,87 \pm 0,02 \text{ Å}, \quad c = 5,498 \pm 0,005 \text{ Å};$$

le groupe spatial : $P\,m\,c\,2_1$. La phase est constituée d'une séquence alternée de feuillets de type pérovskite de 4 et 5 octaèdres d'épaisseur, séparés par des plans cationiques (Na, Ca).

Deux familles de phases homologues de formule $A_nB_nO_{3n+2}$ ont été mises en évidence récemment; elles appartiennent respectivement aux systèmes $Ca_2Nb_2O_7$-$NaNbO_3$ et $La_2Ti_2O_7$-$CaTiO_3$ [(1) à (4)]. Ces phases qui présentent de grandes similitudes, sont caractérisées par la présence au sein de leur réseau, de feuillets de type pérovskite dont l'épaisseur varie avec n. Une phase hybride (intergrowth) correspondant à $n = 4,5$ a été isolée et caractérisée par diffraction X dans chacun des deux systèmes; il s'agit du niobate $NaCa_8Nb_9O_{31}$ et du titanate $CaLa_8Ti_9O_{31}$ (4).

Une étude par microscopie électronique a été entreprise sur la série $(Na, Ca)_nNb_nO_{3n+2}$ (5). La technique d'observation consiste à sélectionner plusieurs taches de diffraction successives de la rangée $0\,k\,0$ dans le diaphragme objectif. Les franges obtenues sont corrélées avec les feuillets parallèles au plan (0 1 0). Ainsi pour un échantillon constitué par un empilement de feuillets d'épaisseur variable, il est possible de visualiser directement la structure et de préciser la nature des feuillets en mesurant les interfranges correspondants.

MODE DE PRÉPARATION. DONNÉES RADIOCRISTALLOGRAPHIQUES. — Le niobate $NaCa_8Nb_9O_{31}$ est préparé par action directe du pyroniobate $Ca_2Nb_2O_7$ sur le niobate $NaCa_4Nb_5O_{17}$ dans le rapport 2/1 à 1 350°C, sous courant d'oxygène, en nacelle de platine. Les mélanges préalablement pastillés subissent des traitements thermiques suivant des temps variables (1 mn à 96 h), séparés par des broyages prolongés.

Le diffractogramme X de poudre de $NaCa_8Nb_9O_{31}$ a été indexé dans le système orthorhombique par isotypie avec $CaLa_8Ti_9O_{31}$ dont une étude préliminaire a été effectuée sur monocristal (3). Les dimensions de la maille affinées à partir des valeurs des distances réticulaires sont les suivantes :

$$a = 3,848 \pm 0,005 \text{ Å}, \quad b = 58,87 \pm 0,02 \text{ Å}, \quad c = 5,498 \pm 0,005 \text{ Å}.$$

Il apparaît que le paramètre b (58,87 Å) est sensiblement égal à la somme des paramètres b de $Ca_2Nb_2O_7$ et $NaCa_4Nb_5O_{17}$ (26,45 et 31,14 Å respectivement) alors que les paramètres a et c des trois phases sont très voisins. La densité mesurée $d_{obs} = 4,45 \pm 0,05$ est en bon accord avec la densité calculée $d_{calc} = 4,47$ pour deux motifs $NaCa_8Nb_9O_{31}$ par maille.

HYPOTHÈSES STRUCTURALES. — Deux hypothèses structurales rendant compte de la symétrie et des paramètres cristallins de $NaCa_8Nb_9O_{31}$ peuvent être avancées :

HYPOTHÈSE 1. — Alternance régulière de feuillets simples d'épaisseur 4 et 5 octaèdres suivant la séquence ... 4 5 4 5 4 ... [*fig.* 1 (*a*)].

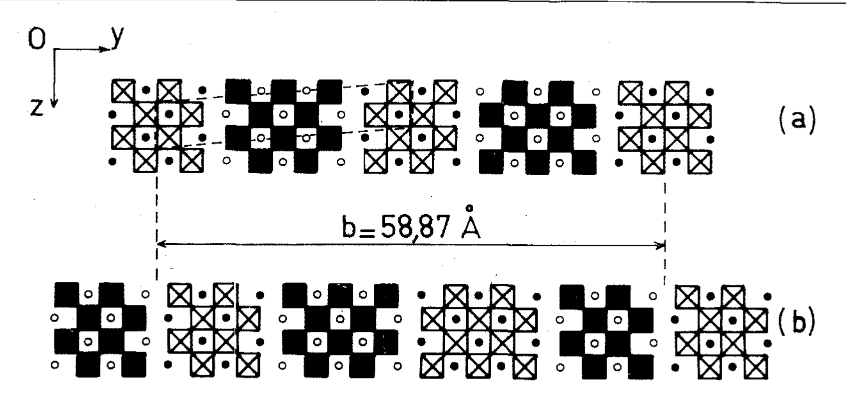


Fig. 1. — Représentations idéalisées de deux modèles de structure du niobate $NaCa_8Nb_9O_{31}$, différant par la séquence d'empilement des feuillets parallèles au plan (0 I 0) :
(*a*) séquence ... 4 5 4 5 4... (maille monoclinique en pointillés);
(*b*) séquence ... 4 4 5 5 4 4 ...
les carrés ouverts et pleins représentent respectivement [les octaèdres (NbO_6) en cote $x = 0$ et $x = 1/2$; de même, les cercles ouverts et pleins représentent les cations Na et Ca en cote $x = 0$ et $x = 1/2$].

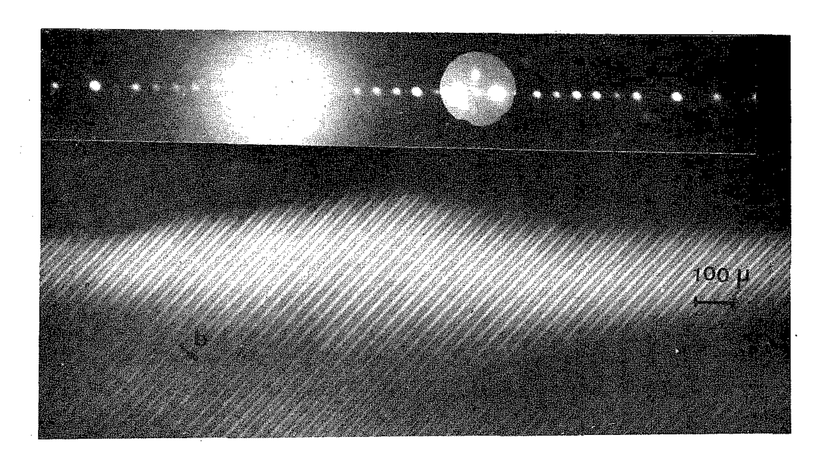


Fig. 2. — Micrographie en fond noir réalisée sur un éclat de composition $NaCa_8Nb_9O_{31}$ recuit 96 h à 1350°C.

HYPOTHÈSE 2. — Alternance régulière de feuillets simples d'épaisseur 4 et 5 octaèdres suivant la séquence ... 4 4 5 5 4 4 ... [*fig.* 1 (*b*)].

Dans ces deux hypothèses, l'alternance des cotes x des feuillets est la même que celle existant pour les phases telles que n=entier ([1]), c'est-à-dire ... 0, 1/2, 0, ...

Sur la figure 1 (*a*), il apparaît qu'une maille monoclinique de paramètre $a' = b/2 . \sin \beta$, $b' = a$, $c' = c$, $\beta \neq 95°$, peut être envisagée. Une étude en cours des phases hybrides par rayons X permet de rejeter cette éventualité; la symétrie orthorhombique observée pour les phases où n est entier, est conservée.

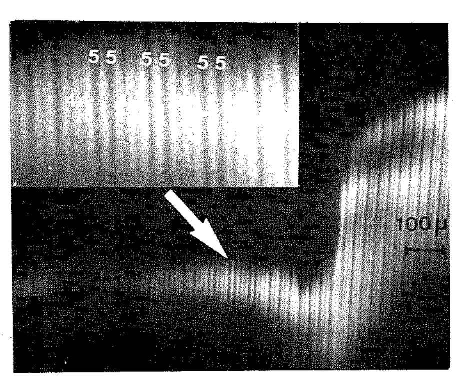


Fig. 3. — Micrographie en fond noir réalisée sur un éclat de composition $NaCa_8Nb_9O_{31}$ recuit 10 mn à 1350°C.

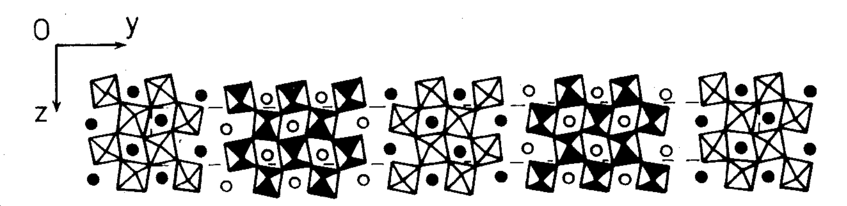


Fig. 4. — Projection sur le plan (100) de la structure proposée du niobate $NaCa_8Nb_9O_{31}$.

Étude par microscopie électronique. — Un microscope électronique « Philips » EM 300 muni d'une platine goniométrique a été utilisé pour les observations.

De nombreuses observations effectuées sur différents éclats montrent que la réaction est amorcée pour un temps de chauffe inférieur à la minute et semble complète au bout de 15 mn. La figure 2 est relative à un échantillon traité pendant 96 h et orienté de telle sorte que seules les réflexions $0\,k\,0$ contribuent à l'image ($k = 2\,n$). L'examen de cette micrographie en fond noir montre un domaine ordonné composé de franges dont les interfranges alternés correspondent aux termes $n = 4$ et $n = 5$ (à la précision d'étalonnage, en grandissement du microscope près). Environ 90 % des observations réalisées montrent des images identiques (séquence ...4 5 4 5 4...). Sur d'autres éclats les plages ordonnées de $NaCa_8Nb_9O_{31}$ sont accompagnées par des petites plages où les empilements, généralement ordonnés de feuillets 4 et 5 correspondent à des compositions différentes ($n \neq 4, 5$). Ceci montre que l'équilibre n'est pas parfaitement atteint et qu'il subsiste dans l'empilement ordonné 4 5 4 5 4 5... des fluctuations de composition.

Enfin sur un éclat d'un échantillon traité pendant 10 mn, outre la présence d'un grand domaine ordonné selon la séquence ...4 5 4 5 4..., il apparaît un petit domaine de séquence ...4 4 5 5 4 4... (*fig.* 3). Ce phénomène isolé n'a été observé qu'une seule fois; compte tenu de la petite taille de ce dernier domaine, il est raisonnable de le considérer comme un défaut.

Discussion et conclusions. — L'étude par microscopie électronique permet de conclure que, lorsque l'équilibre est réalisé, le niobate $NaCa_8Nb_9O_{31}$ possède la structure idéalisée proposée lors de l'hypothèse 1, l'examen de la figure 1 *a* faisant conclure à un réseau simple (P).

Connaissant les distorsions des octaèdres au sein des feuillets dans $Ca_2Nb_2O_7$ (1), un modèle de structure basé sur plusieurs hypothèses peut être proposé (*fig.* 4).

— les feuillets de 4 octaèdres, type $Ca_2Nb_2O_7$, se conservent;

— dans les feuillets de 5 octaèdres, ces derniers s'arrangent en conservant l'alternance des distorsions observées dans $Ca_2Nb_2O_7$;

— les octaèdres situés en bordure des feuillets 4 et 5 de part et d'autre d'un plan cationique présentent des distorsions dans le même sens et leurs bases carrées du plan (100) sont inclinées en sens inverse par rapport au plan cationique comme le montre la figure 4.

— le miroir situé dans le plan (100) se conserve.

Le groupe spatial correspondant à ce modèle est $P\,m\,c\,2_1$; il est en accord avec l'indexation proposée préalablement (4). Il diffère des groupes spatiaux du titanate $CaLa_8Ti_9O_{31}$ déterminés à la suite d'une étude par diffraction X sur monocristaux [(3), (4)]. Il est enfin certain que seul une étude structurale sur un monocristal du niobate $NaCa_8Nb_9O_{31}$ permettrait de connaître les distorsions au niveau des octoèdres relatives à chaque feuillet.

(*) Séance du 24 juin 1974.

(1) A. Carpy, P. Amestoy et J. Galy, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 833.

(2) A. Carpy, P. Amestoy et J. Galy, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 501.

(3) M. Namot, F. Queyroux et J. C. Gilles, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 505.

(4) M. Nanot, F. Queyroux, J. C. Gilles, A. Carpy et J. Galy, *J. Solid. State. Chem.* (à paraître, décembre 1974).

(5) R. Portier, M. Fayard, A Carpy et J. Galy, *Mat. Res. Bull.*, 9, 1974, p. 371.

Laboratoire de Chimie du Solide du C. N. R. S.,
Université de Bordeaux I,
351, *cours de la Libération,*
33405 *Talence*
et
Laboratoire de Métallurgie structurale
des Alliages ordonnés,
Équipe de Recherches
associée au C. N. R. S. n° 221,
E. N. S. C. P.
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75321 *Paris-Cedex* 05.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Addition thiophile des organomagnésiens sur les dithioesters.*

Note (*) de M. **Louis Leger** et Mlle **Monique Saquet**, transmise par M. Georges Champetier.

Par réaction du bromure d'éthyl- ou d'isopropyl-magnésium et de quelques dithioesters aliphatiques nous avons observé l'addition thiophile du réactif de Grignard sur le groupement thiocarbonyle et isolé les bis-alkylthio alcanes correspondants avec des rendements satisfaisants.

Quelques exemples d'addition thiophile de composés organométalliques sur les thiocétones ont été mentionnés dans la littérature [(1), (2), (3) et références citées]. Beak et Worley (2) ont également observé l'addition thiophile du phényl-lithium sur le dithiobenzoate de phényle et isolé le phényl bis-phénylthio méthane avec un rendement de 49 %. D'après le concept HSAB (4), l'atome de soufre divalent est un centre électrophile mou (5); les réactifs de Grignard se comportant comme des agents nucléophiles mous (6), leur addition thiophile sur la double liaison thiocarbonyle des dithioesters nous a semblé réalisable. Nous décrivons maintenant les premiers résultats obtenus.

En opérant dans le tétrahydrofuranne, à −20°C, par addition des dithioesters méthyliques (I) dans une solution préalablement préparée de trois équivalents de bromure d'alkyl-magnésium, puis addition d'eau, nous obtenons les éthylthio-1 méthylthio-1 alcanes (II) ou les isopropylthio-1 méthylthio-1 alcanes (III) selon le schéma :

$$\underset{\text{(I)}}{R-\overset{\overset{\displaystyle S}{\|}}{C}-SCH_3} \xrightarrow{R'MgBr} R-\overset{\overset{\displaystyle SR'}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle MgBr}{|}}{C}}-SCH_3 \xrightarrow{H_2O} R-\overset{\overset{\displaystyle SR'}{|}}{C}H-SCH_3$$

(II) (R' = Et),
(III) (R' = *iso*-Pr).

Nos essais ont en général été effectués à partir de 0,01 mole de dithioester (I); les rendements en produits (II) et (III) indiqués dans le tableau ont été calculés en tenant compte du poids de produit brut obtenu et de sa pureté estimée par CPV analytique.

TABLEAU

	Composé (I) R	Composé (II) (R' = Et) Rdt %	Composé (III) (R' = *iso*-Pr) Rdt %
a.	Et	76	84
b.	*n*-Pr	73	84
c.	*n*-Bu	70	86
d.	*iso*-Pr	61	74
e.	*t*-Bu	23	

Tous les composés nouveaux décrits [(I *e*), (II *a*) à (II *e*), (III *a*) à (III *d*)] ont fourni des résultats microanalytiques et des spectres de RMN en accord avec les structures proposées.

Modes opératoires. — Les dithioesters de départ (I *a*), (I *b*), (I *c*) et (I *d*) ont été préparés par la méthode de Beiner et Thuillier [7] et leurs constantes physiques sont en accord avec celles précédemment décrites [[7], [8]].

Le dithioester (I *e*) a été préparé par la méthode de Mayer [[9], [10]] à partir du cyanure de tertiobutyle.

(I *e*) : diméthyl-2.2 propanedithioate de méthyle : liquide orange, É 65°C/13 mmHg, Rdt 70 %.

Addition thiophile des bromures d'alkyl-magnésium sur les dithioesters. — On opère sous atmosphère d'azote et en agitant; 0,01 mole de dithioester (I) est ajoutée à une solution refroidie à −20°C de 0,03 mole de bromure d'éthyl- ou d'isopropyl-magnésium dans le tétrahydrofuranne anhydre; l'addition doit être suffisamment lente pour maintenir la température du milieu réactionnel entre −20 et −15°C; l'agitation est ensuite poursuivie à −20°C jusqu'à décoloration du milieu réactionnel [environ pendant 1 h, sauf pour la préparation des composés (II *d*) et (II *e*) nécessitant un temps de réaction d'environ 3 h]. On effectue ensuite une lente addition d'eau en veillant à ce que la température du mélange ne dépasse pas −15°C; puis on extrait à l'éther; la phase éthérée est neutralisée, lavée à l'eau salée, et séchée sur sulfate de sodium; l'éther est évaporé sous pression réduite; les composés (II) ou (III) sont ainsi obtenus à l'état brut sous forme d'une huile jaune pâle dont la pureté est examinée en CPV analytique.

Les composés (II *b*) et (III *c*) ont également été préparés à partir de 0,1 mole des dithioesters (I *b*) et (I *c*) respectivement, et purifiés par distillation.

(II *b*) : éthylthio-1 méthylthio-1 butane : liquide incolore, É 85°C/13 mmHg, Rdt 70 %.

(III *c*) : isopropylthio-1 méthylthio-1 pentane : liquide incolore, É 47°C/0,02 mmHg, Rdt 70 %.

Méthodes expérimentales. — Les échantillons analytiques ont été obtenus par passage des produits bruts en chromatographies en phase vapeur effectuées au moyen d'un appareil « Aerograph A 90 P », sur colonne de silicone SE 30 à 30 % sur chromosorb WAW 45/60 de 5 m ou sur colonne DC 550 à 5 % sur chromosorb GAW 60/80 de 3 m, le gaz porteur étant l'hydrogène.

Les spectres de RMN ont été enregistrés sur un appareil « Varian A 60 » ou « A 60 D ».

Les microanalyses ont été effectuées par le SCM du C. N. R. S.

(*) Séance du 26 août 1974.

(1) P. Beak et J. W. Worley, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 1970, p. 4142.
(2) P. Beak et J. W. Worley, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94, 1972, p. 597.
(3) M. Dagonneau et J. Vialle, *Tetrahedron* (à paraître).
(4) R. G. Pearson et J. Songstad, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 1827.
(5) R. D. Ritter et J. H. Krueger, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 1970, p. 2316.
(6) O. Chalvet, C. Decoret, J. Dreux, A. Safieddine et J. Royer, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 716.
(7) J.-M. Beiner et A. Thuillier, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 642.
(8) J. Meijer, P. Vermeer et L. Brandsma, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 92, 1973, p. 601.
(9) R. Mayer, S. Scheithauer et D. Kunz, *Chem. Ber.*, 99, 1966, p. 1393.
(10) D. Lecadet, D. Paquer et A. Thuillier, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 875.

ERA 391,
Département de Chimie,
Université,
14032 *Caen-Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur le mécanisme de la formation du sel de triphényl-2.4.6 pyrylium, en milieu acétique anhydre, à partir de la triphényl-1.3.5 pentène-2 dione-1.5.* Note (*) de MM. **Robert Hubaut** et **Jean Landais**†, présentée par M. Henri Normant.

Les données expérimentales de l'étude cinétique de la cyclisation de la triphényl-1.3.5 pentène-2 dione-1.5 en milieu acétique anhydre sont compatibles avec le schéma réactionnel établi à partir d'une précédente étude en milieu aqueux. Un effet isotopique de solvant a été observé.

Une explication du rôle de l'acide acétique en tant que catalyseur bifonctionnel est proposée.

D'une étude de la cyclisation de la triphényl-1.3.5 pentène-2 dione-1.5 **1** en sel de triphényl-2.4.6 pyrylium **4** il ressort que, dans les milieux hydro-alcooliques à 66 % d'eau en volumes, la réaction se ferait en trois étapes [1]. L'énol **2** et l'hydroxypyranne **3** seraient les deux intermédiaires de réaction suivant le schéma :

Dans les mélanges peu acides il semble que la transformation du 2 H-pyranne **3** en sel de pyrylium **4** ne soit pas complète.

Le choix d'un solvant suffisamment acide doit permettre à la transformation de la pseudobase **1** en sel cyclisé **4** d'être totale; d'autre part, énolisations et hémiacétalisations sont soumises, selon la littérature, à l'effet de catalyse d'un catalyseur bifonctionnel [2]. Nous avons choisi l'acide acétique, qui répond à ces deux critères, pour effectuer d'autres études sur cette réaction.

Nous avons travaillé dans des conditions de pseudo premier ordre, ($[HClO_4] \gg$ [cétone **1**]), le milieu étant tamponné afin de s'assurer que l'acidité du milieu ne varie pas (*N. B.* 1). Le milieu réactionnel est constitué par 83 % en volume de mélange tampon, acide perchlorique 0,1 N et acétate de sodium 0,2 N, et 17 % de cyclohexane. La pseudobase est en solution $4{,}16.10^{-5}$ m.l^{-1}. Une étude cinétique identique à celle effectuée en milieu aqueux a été entreprise.

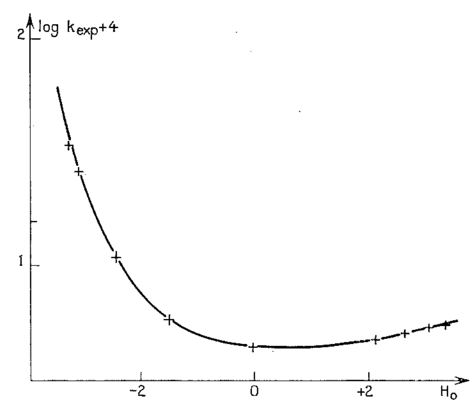
TABLEAU I

Effet catalytique de l'anion acétate
(Milieu acétique : $t° = 20°C$)

ACO^-	N/10	N/5	N/4	N/3	N/2	N
$k_{exp}.10^4$ s^{-1}........	5	5,5	5,65	6,2	6,95	7,8

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX. — Le taux de transformation, en fin de réaction est toujours de 100 %. La figure 1 et le tableau I montrent que la constante de vitesse de la réaction dépend de l'acidité du milieu. La fonction ($\log k_{exp} = f(H_0)$ croît rapidement dans les

milieux où $HClO_4$ est en excès par rapport à $CH_3COO^-Na^+$, fonction $H_0 < 0$, (*N. B.* 2) passe par un minimum correspondant à la réaction dans l'acide acétique seul, $H_0 = O$, et croît de nouveau, dans les milieux où CH_3COO^- est en excès. De plus nous avons observé un effet isotopique primaire : la δ-dicétone **1** trideutériée en -2.4.4 se cyclise moins rapi-



Effet de catalyse spécifique (milieu acétique : $t° = 20°C$).

dement que son « homologue » hydrogénée. k^{H}_{exp}/k^{D}_{exp} varie de 3,5 à 5 selon la composition du milieu (tableau II).

TABLEAU II

Effet isotopique primaire en milieu acétique
($t° = 20°C$)

k_{exp}	N/5	N/4	N/3	N/2	N	ACOH
	ACO^-Na^+					
$k^H.10^4\ s^{-1}$.......	5,5	5,65	6,2	6,95	7,8	4,4
$k^D.10^4\ s^{-1}$........	1,5	1,6	1,75	2	2,25	0,9
k^H/k^D...........	3,66	3,54	3,54	3,50	3,47	4,90

Un effet isotopique de solvant a également été mis en évidence : le remplacement partiel ou total de CH_3COOH par CH_3COOD entraîne une augmentation sensible de la vitesse de cyclisation de **1** (tableau III), soit

$$k^{ACOD}_{exp} > k^{ACOH}_{exp}.$$

DISCUSSION DES RÉSULTATS. — L'ensemble des résultats est compatible avec une équation cinétique de la forme générale

$$k_{exp} = k_0 + k_{SH^+}[SH^+] + k_{ACO^-}[ACO^-];$$

où l'on voit apparaître les termes relatifs à

1° La catalyse acide par les ions H^+ solvatés, soit $[CH_3COOH_2]^+$

2° La catalyse basique par les ions acétate.

k_0 est la constante de vitesse de la réaction dans le solvant seul. Les molécules de cet acide carboxylique se comportent en catalyseur bifonctionnel, et les réactions d'énoli-

sation de **1** et d'hémiacétalisation de **2** peuvent, par analogie aux schémas présentés par Swain pour ces types de réactions ([2]), être représentées par les mécanismes cycliques suivants :

1 **2**

Catalyse bifonctionnelle de CH_3COOH dans l'énolisation

2 **3**

Catalyse bifonctionnelle de CH_3COOH dans l'hémiacétalisation

Il a été démontré que la vitesse d'énolisation des cétones dépend directement de la concentration en (solv. H^+), solvant protoné, dans le milieu réactionnel ([8]), et qu'elle est accélérée par la présence de catalyseurs bifonctionnels ([2]). Swain propose pour la réaction de mutarotation du glucose, réaction particulière d'hémiacétalisation, un mécanisme nécessitant la présence d'un acide et d'une base, ou de celle d'un catalyseur bifonctionnel telle l'hydroxy-2 pyridine ([9]). La catalyse acide observée dans notre étude est dans le sens attendu eu égard à l'hypothèse de mécanisme postulée.

Le tableau I montre d'autre part un effet de catalyse par les ions acétate. Cet effet de catalyse basique est le fait de nombreuses réactions, et, entre autres, des réactions d'énolisation ([8c]) et d'hémiacétalisation ([10]). La constante de vitesse de la réaction est alors reliée à la concentration de la base par la relation

$$k_{\text{exp}} = k_0 + k_b [B].$$

Le tableau I nous donne, pour un k_0 représentant la constante de vitesse de la réaction dans CH_3COOH seul, soit $k_0 = 4{,}4.10^{-4}\ s^{-1}$ (*fig.* 1), un k_b constant de $5{,}5\ s^{-1}.m^{-1}.l$.

Enfin, les effets isotopiques que l'on observe dans notre étude sont compatibles avec ceux d'autres réactions faisant intervenir une énolisation. L'effet isotopique primaire d'abord, (tableau II), $k^{H}_{\text{exp}}/k^{D}_{\text{exp}}$, oscille entre les valeurs 3 et 5 pour de nombreuses cétones ([11]). L'effet isotopique de solvant, ensuite (tableau III) est en accord avec celui observé par Den Hertog ([12]) dans l'étude cinétique de la deutération de l'acétophénone. Cet auteur explique l'augmentation de k_{exp} avec le pourcentage de deutérium introduit par le fait que l'acide deutéré, moins acide, régénère moins rapidement la dicétone à partir de l'énol. En ce

qui nous concerne, l'énol **2** n'étant pas le produit final, pour que l'explication reste valable il est nécessaire que la formation de cet énol constitue ou précède la phase lente.

TABLEAU III

Effet isotopique du milieu dans CH_3COOH (D)
($t° = 20°C$)

				ACO⁻Na⁺N/5		
	ACOH	ACOD (60 %)	ACOD	ACOH	ACOD (60 %)	ACOD
$k^{H}_{exp}.10^4\ s^{-1}$	4,4	7,3	10,2	5,5	8,15	10,65
$k^{D}_{exp}.10^4\ s^{-1}$	0,9	1,3	1,9	1,5	-	3
k^{H}/k^{D}	4,9	5,6	5,3	3,7	-	3,55

En conclusion, l'ensemble des résultats obtenus dans le milieu acétique ne semble pas devoir infirmer l'hypothèse de mécanisme proposée au cours de l'étude en milieux aqueux ([1]). Il semble cependant toujours délicat de situer la phase lente avec les résultats que l'on possède.

Il nous paraît toutefois important de noter, suite à cette étude en milieu anhydre, que la loi catalytique obtenue dans ce milieu est analogue à celle que l'on observe habituellement dans les milieux aqueux. L'équation cinétique que l'on a écrit ressemble en effet à celles qui ont été écrites pour les réactions d'énolisation ([13]) et d'hémiacétalisation ([2]) dans ces milieux aqueux.

N. B. 1. — L'acidité relative du milieu est mesurée par le pH (AcOH) de Hall-Conant et Werner [([3]), ([4])] et exprimée par la fonction H_0 définie par Hammett [([5]), ([6])].

N. B. 2. — Dans les milieux où $HClO_4$ est en excès, l'acide CH_3COOH, capable de capter un proton par l'intermédiaire de son carbonyle pour donner l'ion acidium acétique ([7]), se comporte comme une base :

$$CH_3-C(=O)OH + HClO_4 \rightleftharpoons \left[CH_3-C(OH)_2\right]^{\oplus} ClO_4^{\ominus}$$

Nous avons eu sur ce sujet de nombreuses et fructueuses discussions avec Mme P. Viout et M. M. Simalty.

(*) Séance du 22 juillet 1974.

([1]) R. HUBAUT et J. LANDAIS, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 1247.
([2]) C. G. SWAIN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 4578.
([3]) N. F. HALL et J. B. CONANT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 49, 1927, p. 3047.
([4]) N. F. HALL et T. H. WERNER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 50, 1928, p. 2367.
([5]) M. A. PAUL et F. A. LONG, *Chem. Rev.*, 1, 1957, p. 57.
([6]) L. P. HAMMETT et A. J. DEYRUP, *J. Amer. Chem. Soc.*, 54, 1932, p. 2721.
([7]) A. CASADEVALL, G. CAUQUIL, R. CORRIU, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 187.
([8]) (*a*) L. ZUCKER et L. P. HAMMETT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 61, 1939, p. 2779; (*b*) L. ZUCKER et L. P. HAMMETT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 61, 1939, p. 2785; (*c*) R. P. BELL, G. R. HILLIER, J. W. MANSFIELD et D. G. STREET, *J. Chem. Soc.*, B, 1967, p. 827.
([9]) C. G. SWAIN et J. F. BROWN Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 2534.
([10]) T. M. LOWRY et G. F. SMITH, *J. Chem. Soc.*, 1927, p. 2539.
([11]) R. P. BELL et J. E. CROOKS, *Proc. Roy. Soc.*, A 286, 1965, p. 285.
([12]) H. J. DEN HERTOG et E. C. KOOYMAN, *J. Cat.* 6, 1966, p. 347.
([13]) R. P. BELL et P. JONES, *J. Chem. Soc.*, 1953, p. 88.

Laboratoire de Chimie organique III,
B. P. n° 36,
59650 *Villeneuve d'Ascq*.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Addition radicalaire du dioxépanne*-1.3 *à l'octène*-1. Note (*) de MM. **Bernard Maillard**, **Michel Cazaux** et **Robert Lalande**, présentée par M. Henri Normant.

Le dioxépanne-1.3 est additionné à l'octène-1 sous amorçage radicalaire. On obtient essentiellement, quel que soit le peroxyde utilisé, l'octyl-4 dioxépanne-1.3, le formiate de dodécyle-1 et l'octyl-5 dioxépanne-1.3. Pour expliquer la présence de ce dernier composé en quantités relativement importantes, il est fait appel à un transfert radicalaire transannulaire entre le carbone 2 et le carbone 5.

Dans des publications précédentes [(1), (2)], nous avons décrit les additions radicalaires de dioxolannes-1.3 et dioxannes-1.3 à l'octène-1. Lors de ces études, nous avons noté une très grande différence d'aptitude à l'ouverture des radicaux formés sur le carbone situé entre les deux oxygènes. Une des causes invoquées pour expliquer ce résultat peut être la variation de tension de cycle lorsqu'on passe d'un cycle à six chaînons à un cycle à cinq chaînons. Nous nous sommes proposé d'additionner le dioxépanne-1.3 à l'octène-1 afin d'étudier son comportement radicalaire, et ainsi d'estimer la stabilité du radical se formant sur le carbone 2. Les résultats ainsi obtenus seront comparés à ceux des acétals à cinq et six chaînons.

En utilisant le peroxyde de di-*t*-butyle (PDTB) ou le peroxyde de benzoyle (PB), on n'observe pas, après réaction, de quantités décelables de formiate de butyle dans le dioxépanne récupéré; cet ester pourrait se former par ouverture du cycle, mise en évidence dans les dioxolannes et les dioxannes (3), suivant le mécanisme indiqué sur la figure 1.

Les fractions d'addition, obtenues lors de l'amorçage par le PDTB et le PB, avec des rendements respectifs de 25 et 4 % (par rapport à l'octène-1 mis en jeu dans la réaction), ont les compositions suivantes :

TABLEAU

	PDTB (%)	PB (%)
Formiate de dodécyle-1 **1** *a* et dodécanol-1	38	47
Formiate de méthyl-5 undécyle-1 **1** *b*	3	3
Octyl-2 dioxépanne-1.3 **2** *a*	Traces	3
Octyl-4 dioxépanne-1.3 **2** *b*	41	23
(Méthyl-1 heptyl)-4 dioxépanne-1.3 **2** *c*	3	2
Octyl-5 dioxépanne-1.3 **2** *d*	14	22

Lorsque la réaction est amorcée par le PB, à côté des adduits précédemment cités, on note la présence de phényloctane (10 % environ), formé par addition de radicaux phényle, provenant de la décomposition du PB, à l'octène-1.

Les adduits **2** *a*, **2** *b*, **2** *c* et **2** *d* sont formés par addition Kharasch ou anti-Kharasch des radicaux dioxépanne-1.3 yles-2, −4, −5, respectivement **3** *a*, **3** *c*, **3** *d* (*fig.* 1 et 2).

La formation des esters **1** *a* et **1** *b* semble uniquement imputable à l'addition à l'octène−1 du radical **3** *b* — orientations Kharasch et anti-Kharasch — (*fig.* 1); en effet, **2** *b*, traité à 160° par le PDTB dans le rapport PDTB/acétal = 0,1 ne conduit qu'à des traces de formiate de dodécyle.

Si nous comparons les résultats obtenus avec les deux amorceurs, nous notons :

— une très faible évolution de la quantité d'octyl-2 dioxépanne-1.3 en fonction des conditions d'amorçage;

— une augmentation de la quantité d'ester **1** *a* lorsqu'on passe de 160° à 90°, ainsi que d'octyl-5 dioxépanne-1.3, alors que la quantité d'octyl-4 dioxépanne-1.3 diminue.

Fig. 1

L'octyl-2 dioxépanne-1.3 traité par le PDTB dans les mêmes conditions que **2** *b* est récupéré pratiquement inchangé après réaction. Il semble donc que **2** *a* ne se forme qu'en très faible quantité lors de l'addition. Une explication possible consiste en la très faible stabilité de **3** *a*, la vitesse d'isomérisation en **3** *b* étant plus grande que celle de sa fixation sur l'octène-1.

La variation des proportions d'ester **1** *a* et de dioxépanne **2** *b* avec la température pourrait être due à l'augmentation de sélectivité lorsque la température diminue. Nous avons précédemment vu que la réactivité d'un hydrogène en 2 dans les acétals cycliques à cinq et six chaînons [(1), (2)] est supérieure à celle d'un hydrogène en 4. Dès lors, le rapport attaque en 2/attaque en 4 variant en sens inverse de la température, on a $(3\,a/3\,c)_{90°} > (3\,a/3\,c)_{160°}$ et, par suite de l'isomérisation de **3** *a* en **3** *b*, $(3\,b/3\,c)_{90°} > (3\,b/3\,c)_{160°}$, ce qui se traduit au niveau des produits d'addition **1** *a*, **1** *b* et **2** *b*, **2** *c* par un rapport $(1\,a+1\,b)/(2\,b+2\,c)$ plus grand à 90° qu'à 160°, respectivement 50/25 et 41/44.

Lors de l'addition du dioxanne-1.3, nous n'avons mis en évidence que de très faibles quantités de produit résultant d'une attaque en β d'un atome d'oxygène. Certes, l'effet statistique (4 hydrogènes pour le dioxépanne contre 2 pour le dioxanne) pouvait expliquer une proportion de produits d'addition en β plus forte dans le cas du dioxépanne que dans le cas du dioxanne, mais cette différence semble vraiment trop importante pour correspondre à cette seule explication. Il nous faut donc envisager une isomérisation d'un radical présent dans le milieu en **3** *d*. L'isomérisation de **3** *c* en **3** *d* correspondrait à un transfert-1.2

avec migration d'un hydrogène; les transferts-1.2 décrits dans la littérature correspondent généralement à des migrations de groupes alkyle, aryle ou aralkyle ou d'hétéroatomes ([4]). Il semble qu'en aucun cas un transfert radicalaire avec migration d'hydrogène n'ait par ailleurs été observé, même en phase gazeuse, en passant par des états de transition comportant moins de cinq chaînons ([5]).

3c — 1° Octène - 1; 2° ΣH →

3d — 1° Octène-1; 2° ΣH →

$R = C_8H_{17}$, $C_6H_{13}-CH(CH_3)$

Fig. 2

L'isomérisation de **3** *a* en **3** *d* correspondrait à un transfert-1.4 ou — 1.5 selon le système de numérotation :

Alors que les transferts-1.4 ne sont connus que dans certains cas particuliers, les transferts-1.5 ont été mis en évidence dans de nombreuses réactions radicalaires ([4]), et notamment lors d'additions radicalaires au cyclooctène ([6]), au méthylène cyclodécane ([7]) et au longifolène ([8]).

Il semble donc que l'isomérisation la plus probable corresponde au passage de **3** *a* à **3** *d*. L'augmentation de la proportion de **2** *d* aux dépens de **2** *b* lorsque la température diminue s'accorde fort bien de cette hypothèse, puisque nous avons vu plus haut que le rapport attaque en 2/attaque en 4 varie en sens inverse de la température.

Par ailleurs, rappelons que lors de l'addition du butanediol-1.4 à l'octène-1 ([9]), le rapport attaque en β/attaque en α est beaucoup plus faible que dans le cas du dioxépanne, bien que l'on ait le même chaînon réactif $-O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-O-$. Ces deux composés diffèrent seulement par la présence d'un autre site réactif pour le dioxépanne et par leur structure cyclique ou linéaire. La variation du rapport attaque en β/attaque en α pour les deux substrats peut être due à l'une ou l'autre de ces deux différences. Il ne semble guère envisageable que la structure cyclique du dioxépanne puisse seule favoriser l'attaque en β de l'oxygène aux dépens de celle en α. Par contre, l'hypothèse du transfert radicalaire transannulaire peut contribuer à expliquer ce résultat.

Il paraît intéressant d'utiliser ces résultats pour comparer l'aptitude à l'ouverture des radicaux créés sur le carbone 2 des hétérocycles dioxygénés-1.3 étudiés. Si on se réfère

aux produits identifiés, le radical dioxanne-1,3 yle-2 se révèle manifestement le plus stable. Il est ensuite difficile de comparer les deux autres radicaux. En effet, lorsqu'on opère à 160° on note la formation d'une grande quantité de formiate d'éthyle à partir du dioxolanne-1.3 ([1]), alors que le dioxépanne-1.3 ne donne pas de formiate de butyle. Par contre, à 90°, on observe une proportion d'esters, au niveau de la fraction d'addition, plus importante avec le dioxépanne qu'avec le dioxolanne. Il semble donc qu'à 90°, le radical en 2 formé à partir de l'acétal à sept chaînons soit moins stable que celui obtenu à partir de son homologue à cinq chaînons. Par contre, à 160°, il est difficile de conclure, par suite de la présence en quantité importante du formiate d'éthyle dans le cas du dioxolanne.

(*) Séance du 29 juillet 1974.

([1]) B. Maillard, M. Cazaux et R. Lalande, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 467.
([2]) B. Maillard, M. Cazaux et R. Lalande (à paraître).
([3]) E. S. Huyser et Z. Garcia, *J. Org. Chem.*, 27, 1962, p. 2716.
([4]) J. W. Wilt, *Free Radicals*, 1 J. Wiley and Sons, New York, 1973, p. 333.
([5]) E. A. Hardwidge, C. W. Larson et B. S. Rabinovitch, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 1970, p. 3278.
([6]) J. G. Traynham et T. M. Couvillon, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 5807; 89, 1967, p. 3205; J. G. Traynham, T. M. Couvillon et N. S. Bhacca, *J. Org. Chem.*, 32, 1967, p. 529.
([7]) M. Fisch et G. Ourisson, *Chem. Comm.*, 1965, p. 407.
([8]) G. Ourisson, *Proc. Chem. Soc.*, 1964, p. 281.
([9]) B. Maillard, M. Cazaux et R. Lalande, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 711.

École Nationale Supérieure de Chimie,
Laboratoire de Chimie appliquée,
Université de Bordeaux I,
351, *cours de la Libération,*
33405 *Talence.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Basicité du groupement carbonyle IV. Application de l'équation de Taft-Pavelich aux enthalpies de complexation des cétones* CH_3COR *par le trifluorure de Bore.* Note (*) de MM. **Guy Derrieu**, **Jean-François Gal**, **Lucien Elegant** et **Marcel Azzaro**, transmise par M. Max Mousseron.

Nous avons pu relier les enthalpies de complexation par le trifluorure de bore de méthylcétones, obtenues par des mesures calorimétriques aux effets inductif et stérique des substituants par une équation du type Taft-Pavelich :

$$\Delta H^\circ_R - \Delta H^\circ_0 = \rho^* \sigma^* + \delta E_s.$$

L'étude thermochimique de la complexation du groupement carbonyle par le trifluorure de bore ([1]) nous a permis de déterminer l'influence des substituants sur l'enthalpie de la réaction :

$$CH_3COR\,(\text{solution}) + BF_3\,(\text{gaz}) \rightarrow [CH_3COR,\, BF_3]\,\text{solution}.$$

La méthode expérimentale est identique à celle précédemment utilisée au laboratoire. Dans ces conditions, notamment pour des solutions 0,5 mol de cétones dans CH_2Cl_2 et à 25°C, les réactions secondaires de polymérisation signalées par Gillepsie et Hartman ([2]) ne sont pas observées. L'addition du trifluorure de bore conduit donc uniquement aux complexes moléculaires 1 : 1, qui ont été caractérisés par leurs spectres RMN et infrarouge ([3]).

Nous avons porté dans le tableau I les enthalpies standard de complexation.

TABLEAU I

Substituant R	$-\Delta H^\circ_R$ ([a])	IC_{95} ([b])	σ^* ([c])	E_s ([c])
1 CH_3	18,54	0,05	0,000	0,00
2 C_2H_5	18,55	0,08	—0,100	—0,07
3 n-C_3H_7	18,58	0,09	—0,115	—0,36
4 i-C_3H_7	18,25	0,06	—0,190	—0,47
5 n-C_4H_9	18,19	0,11	—0,130	—0,39
6 i-C_4H_9	18,31	0,08	—0,125	—0,93
7 s-C_4H_9	17,98	0,12	—0,210	—1,13
8 t-C_4H_9	17,76	0,09	—0,300	—1,54
9 i-C_5H_{11}	18,25	0,15	–	—0,35
10 neo-C_5H_{11}	17,88	0,10	—0,165	—1,74
11 $CH_2\,\Phi$	16,74	0,11	+0,215	—0,38
12 CH_2OCH_3	16,45	0,20	+0,520	—0,19
13 $CH_2O\,\Phi$	14,69	0,19	+0,850	—0,33
14 CH_2Cl	14,02	0,12	+1,050	—0,24

([a]) en $kcal.mol^{-1}$ à 1 atm, 298 K et 0,5 M; ([b]) intervalle de confiance à 95 %; ([c]) σ^* et E_s sont respectivement les paramètres d'effet inductif et stérique de Taft ([4]).

Nos travaux antérieurs ([1]) montrent que les substituants provoquent des variations importantes de l'enthalpie de réaction, en agissant principalement par effet de résonance dans les aldéhydes aromatiques ([1a]) ou par effets inductif et stérique dans les

composés C_6H_5COR ([1b]). Dans ce cas, cependant, les interactions d'ordre stérique entre le noyau benzénique et le substituant R ne permettent pas une analyse simple de leurs effets.

Afin de limiter les variations aux seuls effets inductif et stérique, nous avons étudié une famille de méthylcétones possédant des substituants de taille et d'électronégativité qui varient dans une plage étendue. On remarque que si on se limite aux seules cétones où R = alkyle (**1** à **10**), la variation d'enthalpie de complexation est inférieure à 1 $kcal.mol.^{-1}$. Cette variation s'explique en considérant que le phénomène thermique est lié à deux effets antagonistes : la substitution progressive des protons en α de la fonction carbonyle par des groupements méthyle a pour effet d'augmenter la basicité du site réactionnel par effet inductif donneur tandis que l'effet d'encombrement qui en résulte s'oppose à la fixation du BF_3. On observe des variations plus importantes pour les composés **10** à **14** portant un substituant électroattracteur. Dans ce cas, les effets inductif et stérique du groupement R jouent dans le même sens pour faire décroître la réactivité du site basique. Ces observations confirment les récentes remarques formulées à propos de la nécessité d'étudier une large gamme de substituants pour obtenir des corrélations significatives ([4]).

Les relations numériques entre ΔH°_R et les paramètres structuraux (tableau II) permettent une pondération des effets inductif et stérique.

TABLEAU II

Relation	Composés	$-\Delta H^\circ_0$ ([a])	ρ^* ([b])	δ ([b])	r ([c])	s ([d])
T. I.	**1** à **14**	17,71	$3,28 \pm 0,32$	–	0,9501	0,49
T. I.	**3** à **5**, **11** à **14**	17,66	$3,34 \pm 0,19$	–	0,9905	0,25
T. P.	**1** à **14**	18,21	$3,74 \pm 0,22$	$-0,77 \pm 0,17$	0,9833	0,30

([a]) ordonnée à l'origine calculée (en $kcal.mol.^{-1}$); ([b]) coefficients de sensibilité respectivement à l'effet inductif et stérique. ([c]) coefficient de corrélation; ([d]) déviation standard (en $kcal.mol.^{-1}$).

La relation de Taft-Ingold (T. I.) :

$$\Delta H^\circ_R - \Delta H^\circ_0 = \rho^* \sigma^*,$$

appliquée à l'ensemble des cétones est, statistiquement, peu satisfaisante, bien qu'elle mette en évidence le rôle prépondérant de l'effet inductif. La même relation devient significative en se limitant aux cétones dont l'encombrement du carbonyle est comparable (c'est-à-dire des groupements R dont les valeurs de E_s sont voisines : **3** à **5**, **11** à **14**). La valeur $\rho^* = 3,34$ obtenue confirme le résultat trouvé pour les composés C_6H_5COR ([1b]). La relation précédente qui ne tient pas compte des effets stériques n'est qu'un modèle approché. L'équation de Taft-Pavelich (T. P.) :

$$\Delta H^\circ_R - \Delta H^\circ_0 = \rho^* \sigma^* + \delta E_s,$$

s'applique à l'ensemble des cétones étudiées avec une meilleure précision. C'est, à notre connaissance, le premier exemple d'application de l'équation de Taft-Pavelich aux enthalpies de réaction. Nous montrons ainsi que les ΔH° peuvent être reliés à des paramètres de réactivité, eux-mêmes directement liés à des variations d'enthalpie libre. Ces relations

linéaires ont été, pour la première fois, mises en évidence par H. C. Brown et coll. qui les regroupent sous le terme général de « Linear Strain Energy Relationships » (5).

Nos travaux en cours s'attachent à vérifier la validité de cette équation dans le cas où l'on fait varier la substitution de part et d'autre du groupement carbonyle dans des systèmes linéaires et cycliques.

(*) Séance du 29 juillet 1974.

(1) (*a*) Partie I : J. F. GAL, L. ELEGANT et M. AZZARO, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1973, p. 1150; (*b*) Partie II : J. F. GAL, L. ELEGANT et M. AZZARO, *Ibid.*, 1974, p. 411; (*c*) Partie III : C. PARIS, L. ELEGANT, J. F. GAL et M. AZZARO, *Thermochimica Acta*, 9, 1974, p. 210.

(2) R. J. GILLESPIE et J. S. HARTMAN, *Can. J. Chem.*, 46, 1968, p. 2147 et 3799.

(3) P. N. GATES et E. F. MOONEY, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 30, 1968, p. 839.

(4) J. SHORTER, *Advances in linear free Energy Relationships*, Chap. II, N. B. CHAPMAN et J. SHORTER ed., Plenum Press, New York, 1972.

(5) H. C. BROWN, D. GINTIS et L. DOMASH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 5387.

Laboratoire de Chimie physique organique,
Campus Valrose,
06034 *Nice-Cedex.*

CHIMIE THÉRAPEUTIQUE. — *Corrélation entre la structure et l'activité inhibitrice vis-à-vis de la monoamine oxydase* in vitro *de phénoxyacétohydrazides substitués.*

Note (*) de MM. **Henri Orzalesi**, **Jean Castel**, **Pierre Fulcrand**, **Gilbert Bergé**, Mme **Anne-Marie Noël** et M. **Pierre Chevallet**, transmise par M. Max Mousseron.

Une série de phénoxyacétohydrazides substitués a été préparée et l'activité inhibitrice vis-à-vis de la monoamine oxydase de ces composés a été déterminée *in vitro*. Une corrélation entre la structure et l'activité I. M. A. O. a été établie en employant le modèle de Free et Wilson.

PHÉNOXYACÉTOHYDRAZIDES SUBSTITUÉS. — La série d'hydrazides étudiés dans le présent travail, correspond à la formule générale suivante :

R_1, R_2, R_3 (noyau aromatique) — $O-C(R_4)(R_5)-CO-NH-NH-R_6$

dans laquelle :

– le noyau aromatique peut être substitué par un atome de chlore, un groupement méthyle ou méthoxyle;

– le méthylène de la chaîne oxyacétique pouvant être substitué par un ou deux groupements méthyle;

– l'azote de la fonction hydrazide pouvant être substitué par un groupement isopropyle, méthyle, benzyle ou phényléthyle.

Ces composés, mentionnés dans le tableau I, ont été préparés à partir de divers phénols par passage aux acides phénoxyacétiques correspondants.

DÉTERMINATION DE L'ACTIVITÉ I. M. A. O. — La détermination de l'activité inhibitrice *in vitro* de ces composés vis-à-vis de la monoamine oxydase, a été effectuée en utilisant comme support enzymatique des solutions mitochondriales de foie de rats ([4]) et la cynuramine comme substrat ([5]).

L'activité I. M. A. O. a été exprimée en termes de $p\,I_{50}$, ces $p\,I_{50}$ étant obtenus à partir de la détermination du pourcentage d'inhibition mesuré en fonction des différentes concentrations exprimées en logarithmes. Ces $p\,I_{50}$ sont mentionnés dans le tableau II.

CORRÉLATIONS STRUCTURE-ACTIVITÉ I. M. A. O. — A partir des valeurs expérimentales d'activité I. M. A. O. des 19 composés : 1 à 15 et 17 à 20, nous avons utilisé le modèle de Free et Wilson ([6]) pour évaluer les contributions à l'activité des différentes substitutions.

La solution du système d'équations linéaires par régression multiple permet d'obtenir les contributions des divers substituants ainsi que la contribution (μ) de la structure de base. On a reporté ces valeurs dans le tableau III.

TABLEAU I

				F°
1.	N′ isopropylphénoxyacétohydrazide	$R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = R_5 = H$;	$R_6 = —CH(CH_3)_2$	47 (1)
2.	N′ isopropyl *o*-chlorophénoxyacétohydrazide	$R_1 = Cl$; $R_2 = R_3 = R_4 = R_5 = H$;	$R_6 =$ »	80 (1)
3.	N′ isopropyl *m*-chlorophénoxyacétohydrazide	$R_2 = Cl$; $R_1 = R_3 = R_4 = R_5 = H$;	$R_6 =$ »	70 (1)
4.	N′ isopropyl *p*-chlorophénoxyacétohydrazide (iproclozide	$R_3 = Cl$; $R_1 = R_2 = R_4 = R_5 = H$;	$R_6 =$ »	94 (2)
5.	N′ isopropyl *m*-méthylphénoxyacétohydrazide	$R_2 = CH_3$; $R_1 = R_3 = R_4 = R_5 = H$;	$R_6 =$ »	61
6.	N′ isopropyl *p*-méthylphénoxyacétohydrazide	$R_3 = CH_3$; $R_1 = R_2 = R_4 = R_5 = H$;	$R_6 =$ »	66
7.	N′ isopropyl *p*-méthoxyphénoxyacétohydrazide	$R_3 = OCH_3$; $R_1 = R_2 = R_4 = R_5 = H$;	$R_6 =$ »	80
8.	N′ isopropyl α-méthylphénoxyacétohydrazide	$R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = H$; $R_5 = CH_3$;	$R_6 =$ »	84 (1)
9.	N′ isopropyl α-méthyl *o*-chlorophénoxyacétohydrazide	$R_1 = Cl$; $R_2 = R_3 = R_4 = H$; $R_5 = CH_3$;	$R_6 =$ »	82 (1)
10.	N′ isopropyl α-méthyl *m*-chlorophénoxyacétohydrazide	$R_2 = Cl$; $R_1 = R_3 = R_4 = H$; $R_5 = CH_3$;	$R_6 =$ »	115 (1
11.	N′ isopropyl α-méthyl *p*-chlorophénoxyacétohydrazide	$R_3 = Cl$; $R_1 = R_2 = R_4 = H$; $R_5 = CH_3$;	$R_6 =$ »	111 (2)
12.	N′ isopropyl α-diméthylphénoxyacétohydrazide	$R_1 = R_2 = R_3 = H$; $R_4 = R_5 = CH_3$;	$R_6 =$ »	78
13.	N′ isopropyl α-diméthyl *p*-chlorophénoxyacétohydrazide	$R_3 = Cl$; $R_1 = R_2 = H$; $R_4 = R_5 = CH_3$;	$R_6 =$ »	76
14.	N′ isopropyl α-méthyl *m*-méthylphénoxyacétohydrazide	$R_2 = CH_3$; $R_1 = R_3 = R_4 = H$; $R_5 = CH_3$;	$R_6 =$ »	94
15.	N′ éthyl phénoxyacétohydrazide	$R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = R_5 = H$;	$R_6 = —CH_2—CH_3$	60 (3)
16.	N′ éthyl *p*-chlorophénoxyacétohydrazide	$R_3 = Cl$; $R_1 = R_2 = R_4 = R_5 = H$;	$R_6 =$ »	96
17.	N′ benzyl phénoxyacétohydrazide	$R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = R_5 = H$;	$R_6 = —CH_2—C_6H_5$	90 (3)
18.	N′ (phényl-1-éthyl) phénoxyacétohydrazide	$R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = R_5 = H$;	$R_6 = —CH(CH_3)C_6H_5$	70 (3)
19.	N′ (phényl-1-éthyl) *p*-méthylphénoxyacétohydrazide	$R_3 = CH_3$; $R_1 = R_2 = R_4 = R_5 = H$;	$R_6 =$ »	88
20.	N′ (phényl-1-éthyl) *p*-méthoxyphénoxyacétohydrazide	$R_3 = OCH_3$; $R_1 = R_2 = R_4 = R_5 = H$;	$R_6 =$ »	55
21.	N′ benzyl *p*-chlorophénoxyacétohydrazide	$R_3 = Cl$; $R_1 = R_2 = R_4 = R_5 = H$;	$R_6 = CH_2—C_6H_5$	95

TABLEAU II

Composés n°	Activité I. M. A. O. observée pI_{50}	Activité I. M. A. O. calculée
1	5,42	5,36
2	5,60	5,62
3	5,40	5,42
4	5,96	5,73
5	5,05	5,21
6	5,40	5,50
7	5,52	5,53
8	5,00	4,88
9	5,16	5,14
10	4,96	4,94
11	5,00	5,25
12	4,34	4,40
13	4,80	4,77
14	4,90	4,73
15	5,82	5,82
16	6,00	6,19
17	6,14	6,14
18	5,70	5,81
19	6,05	5,95
20	6,00	5,98
21	6,96	6,51

TABLEAU III

Position du substituant	Nature du substituant	Contribution calculée à l'activité I. M. A. O.
R_1	H	—0,027
R_1	Cl	0,230
R_2	H	0,009
R_2	Cl	0,067
R_2	CH_3	—0,137
R_3	H	—0,091
R_3	Cl	0,280
R_3	CH_3	0,045
R_3	CH_3O	0,080
R_4, R_5	H	0,113
R_4, R_5	CH_3	—0,366
R_6	$—CH(CH_3)_2$	—0,136
R_6	$—C_2H_5$	0,321
R_6	$—CH_2—C_6H_5$	0,641
R_6	$—CH(CH_3)C_6H_5$	0,315
μ	–	5,379

La sommation des contributions permet d'obtenir pour les molécules étudiées une activité I. M. A. O. calculée, qui est reportée dans la troisième colonne du tableau II.

La corrélation établie entre ces différentes valeurs s'est avérée statistiquement significative, elle présente un coefficient de corrélation multiple $R = 0{,}973$, avec $R^2 = 0{,}948$, un test de Fischer $F_8^{10} = 14{,}689$ et un « E. V. » (7) = 0,883.

CONCLUSION. — Dans cette série d'hydrazides, la substitution sur l'azote a une influence importante sur l'activité I. M. A. O.. Des divers substituants envisagés c'est le substituant benzyle qui présente la plus forte contribution positive à l'activité.

Sur le noyau aromatique, les monosubstitutions envisagées n'apportent qu'une contribution modeste à l'activité de la molécule, excepté dans le cas d'une substitution en ortho ou en para par un atome de chlore.

Sur la chaîne oxyacétique, la présence d'un ou de deux groupements méthyle influence d'une façon nettement défavorable l'activité I. M. A. O. des molécules.

Les composés 21 (N'benzyl *p*-chlorophénoxyacétohydrazide) et 16 (N'éthyl *p*-chlorophénoxyacétohydrazide) présentant l'un, l'activité I. M. A. O. la plus élevée de la série et l'autre une activité élevée, ont été préparés et testés après l'étude des 19 autres composés.

(*) Séance du 12 août 1974.

(1) H. ORZALESI, J. CASTEL, P. FULCRAND, P. CHEVALLET et F. COURONNE, *Trav. Soc. Pharm. Montp.*, 33, 1973, p. 607.

(2) D. LIBERMAN et J. C. DENIS, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 1952.

(3) H. ORZALESI, J. C. CASTEL, P. FULCRAND, P. CHEVALLET, D. SOULAS et A. M. NOËL, *Trav. Soc. Pharm. Montp.*, 33, 1973, p. 623.

(4) W. C. SCHNEIDER et H. G. HOGEBOOM, *J. Biol. Chem.*, 18, 1950, p. 123.

(5) H. WEISSBACH, T. E. SMITH, J. W. DALY, B. WITROP et S. UDENFRIEND, *J. Biol. Chem.*, 235, 1960, p. 1160.

(6) S. M. FREE et J. W. WILSON, *J. Med. Chem.*, 7, 1964, p. 395.

(7) D. R. HUDSON, G. E. BASS et N. P. PURCELL, *J. Med. Chem.*, 13, 1970, p. 1184.

Laboratoire de Pharmacie chimique,
Faculté de Pharmacie
et
Institut européen de Sciences pharmaceutiques industrielles,
34060 *Montpellier.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. – *Structure des solutions de cyanures alcalins dans les solvants aprotiques polaires.*

Note (*) de MM. **André Loupy** et **Jacques Corset**, présentée par M. Jean Lecomte.

L'étude des spectres infrarouges de solutions de cyanures de métaux alcalins et de tétraphénylarsonium dans le diméthylsulfoxyde et le diméthylformamide permet de montrer que ces sels y existent presque uniquement sous forme d'ions associés de différents types. On peut ainsi rendre compte de la différence de réactivité nucléophile de ces différents sels.

On a montré récemment que la vitesse de réaction des cyanures en solution dans les solvants aprotiques polaires dépend de la nature du cation. Lors d'une étude de la substitution nucléophile avec les cyanures de sodium ou de tétraéthylammonium (NEt_4CN) en solution dans le diméthylformamide (DMF), White et Baizer [1] ont observé une réactivité dix fois plus importante pour NEt_4CN que pour NaCN. Précédemment, Loupy et Seyden-Penne [2] avaient constaté que NaCN était 1,3 fois plus réactif que KCN lors de la substitution et de l'élimination compétitive, en milieu aprotique polaire, par action des cyanures alcalins sur le tosylate de phényl-2 propyle-1. Nous nous proposons de montrer que ces différences s'expliquent par la formation d'entités définies dans les solutions. Pour cette étude, nous avons utilisé la spectrométrie infrarouge et observé la bande corres-

TABLEAU

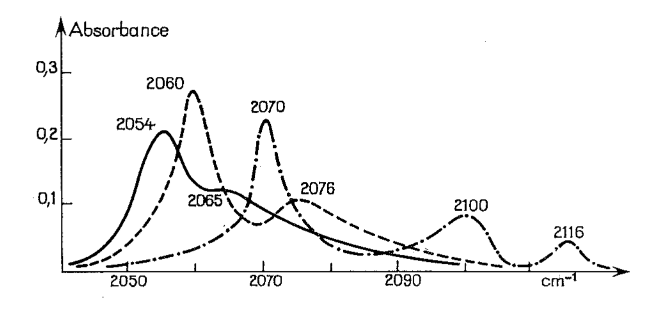
Attribution des bandes observées pour différents cyanures en solution dans le DMF ou le DMSO : influence de la concentration, de l'addition d'un cation commun ou d'un polyéther cyclique

Sel	C moles L^{-1}	$C{\equiv}N^-$	$M^+C{\equiv}N^-$	$M^+C{\equiv}N^-M^+$	Agrégats
Solvant : DMF					
$As\Phi_4C{\equiv}N$	0,2	2054 (10)		2065 (2)	
$As\Phi_4C{\equiv}N$	0,5	2054 (8)		2065 (8)	
$NaC{\equiv}N$	0,1		2060 (32)	2076 (11)	
$NaC{\equiv}N$ + $NaClO_4$	0,1 ; 1		2060 (25)	2076 (6)	2087 (20)
$NaC{\equiv}N$ + PCE	0,1 ; 0,5	2054 (9)	2060 (14)	2078 (7)	
$LiC{\equiv}N$	0,125		2070 (36)	2100 (12)	2116 (8)
Solvant : DMSO					
$NaC{\equiv}N$	0,125		2060 (34)	2076 (4)	
$KC{\equiv}N$	0,14	2054 (20)		2064 (10)	2070 (10)

Les fréquences sont données en cm^{-1} et les chiffres entre parenthèses indiquent la valeur du coefficient d'extinction moléculaire apparent des bandes.

pondant à la vibration interne $\nu(C \equiv N^-)$ de l'ion cyanure attendue entre 2 000 et 2 200 cm^{-1}. Rappelons que cette technique et la spectrométrie Raman ont déjà été appliquées avec succès à l'étude d'associations ioniques, en particulier dans le cas des ions NO_3^- (3), SCN^- (4), CF_3COO^- (5) et BH_4^- (6).

Résultats. — Nos résultats sont consignés dans le tableau et la figure, où sont présentées les bandes observées pour différents cyanures en solution ainsi que leur fréquence et leurs intensités relatives. Nous avons vérifié que nos solutions ne contenaient pas, dans nos conditions d'études, de quantités appréciables d'ions cyanate OCN^-. (La valeur élevée du coefficient d'extinction des bandes d'absorption de cet ion permet d'en déceler des traces.)



Spectres Infrarouges des solutions de cyanures de différents cations dans le DMF :

————	$As\Phi_4^+$,	C = 0,2 M,	e = 0,5 mm;
- - - - - - -	Na^+,	C = 0,1 M,	e = 1,05 mm;
—·—·—·	Li^+,	C = 0,125 M,	e = 0,5 mm;

Discussion. — Afin de discerner la bande de vibration de l'ion CN^- libre dans le DMF, nous avons, d'une part, examiné les spectres de solutions de $As\,\Phi_4\,CN$ (tableau et figure). On peut, en effet, supposer que le sel d'un gros cation peu chargé tel que le tétraphénylarsonium est très dissocié en solution. Les spectres des solutions de $As\,\Phi_4\,CN$ présentent deux bandes à 2 054 cm^{-1} et vers 2 065 cm^{-1}; la première augmente d'intensité alors que la seconde diminue lors que la concentration décroît (7). Nous avons, d'autre part, examiné l'influence de l'addition d'un polyéther cyclique (PEC : dicyclohexyl-18-couronné-6) à une solution de cyanure de sodium dans le diméthylformamide; on sait, en effet, que de tels agents sont de forts complexants des cations alcalins (8) qui favorisent la dissociation des sels de ces métaux. Le spectre de la solution de NaCN dans le DMF en l'absence de PEC présente deux bandes à 2 060 et 2 076 cm^{-1}; l'addition de polyether à cette solution fait apparaître une nouvelle bande à 2 054 cm^{-1}, alors que l'intensité de celles de plus haute fréquence diminue (tableau). L'ensemble de ces résultats nous conduit à attribuer à la vibration des ions CN^- dissociés dans le diméthylformamide la bande à 2 054 cm^{-1}.

Dans le domaine des concentrations utilisables (> 0,1 M) pour les différents sels étudiés, la figure et le tableau montrent que les spectres présentent plusieurs bandes, dont la fréquence dépend de la nature du cation (figure et tableau). Les intensités relatives varient avec la concentration, les bandes de haute fréquence diminuant d'intensité au profit des bandes de plus basses fréquences, lorsque la concentration diminue. De plus, quand on

ajoute à une solution diluée de NaCN dans le DMF des quantités croissantes de perchlorate de sodium, le phénomène inverse se produit (tableau). L'addition d'ions Na^+ en excès par rapport aux ions cyanure dans la solution a pour but de favoriser les espèces les plus associées. Pour ces raisons, nous pensons qu'il faut attribuer la bande de plus basse fréquence observée dans les solutions des différents cyanures alcalins à la formation de paires d'ions au contact $M^+ CN^-$. La fréquence de cette bande passe ainsi de 2 054 cm^{-1} pour l'ion libre à 2 060 cm^{-1} pour le cyanure de sodium et à 2 070 cm^{-1} pour le cyanure de lithium. Ces perturbations de fréquence sont comparables à celles observées pour la vibration $\nu (C \equiv N)$ de l'acétonitrile associé à ces mêmes cations; dans ce cas la fréquence passe de 2 254 cm^{-1} pour l'acétonitrile pur à 2 265 et 2 276 cm^{-1} pour $CH_3-C \equiv N...Na^+$ et $CH_3-CH \equiv N...Li^+$ ([9]). Ces perturbations de fréquences confirment donc que l'anion et le cation sont en contact. Nous pensons cependant que le cation engagé dans cette paire au contact est lui-même solvaté par le solvant, DMF ou DMSO. Dans le cas des cations $As\,\Phi_4^+$ et K^+, il est possible que la paire d'ions absorbe à la même fréquence que l'ion libre à 2 054 cm^{-1}; en effet, les bandes observées vers 2 065 cm^{-1} à une fréquence supérieure à celle de la paire d'ions $Na^+ CN^-$ à 2 060 cm^{-1} ne peuvent être attribuées aux paires d'ions $As\,\Phi_4^+ CN^-$ et $K^+ CN^-$.

Aux bandes de plus haute fréquence doivent correspondre des agrégats ioniques plus importants ainsi qu'en témoigne l'effet d'ion commun (tableau). La forte dépendance de la nature du cation pour les bandes de fréquence intermédiaires : 2 065, 2 064, 2 076 et 2 100 respectivement pour les cations $As\,\Phi_4^+$, K^+, Na^+ et Li^+ laisse penser qu'il puisse s'agir d'ions triples du type $M^+ CN^- M^+$. L'existence de telles entités peut s'expliquer par la nature ambidente de l'ion CN^- ([10]) où la charge négative est répartie sur les deux centres de l'ion. Signalons enfin que l'effet de cation que nous avons mesuré est comparable à celui observé par W. C. Price et coll ([11]) pour les bandes de l'ion CN^- en inclusion dans un cristal d'halogénure alcalin lorsque l'on passe de Cs^+ à Rb^+, K^+ et Na^+. Il est par contre surprenant que dans des matrices de gaz inertes Ismail et coll. ([12]) aient observé un effet de cation inverse pour les molécules NaCN isolées dans ces matrices.

En conclusion, nous estimons que, contrairement aux sels d'autres anions, les cyanures alcalins (en solution 0,1 M) existent presqu'uniquement à l'état d'ions associés dans le diméthylformamide et le diméthylsulfoxyde. Rappelons en effet que le DMF et le DMSO sont des milieux de forte constante diélectrique (37 et 49) et de pouvoir donneur élevé [DN = 26,6 et 29,8 ([4])] qui solvatent fortement les cations et où les anions existent en général à l'état d'ions libres non solvatés. Nous n'avons pu déceler de quantités appréciables d'ions libres que dans la solution de cyanure de tétraphénylarsonium ou dans les solutions de cyanure de sodium grâce à l'addition de polyéther. Ainsi la présence de ces associations ioniques rend compte de l'influence du cation sur la réactivité des solutions de cyanures.

(*) Séance du 5 août 1974.

(1) D. A. White et M. M. Baizer, *J. Chem. Soc.*, Perkin I, 1973, p. 2230.

(2) A. Loupy et J. Seyden-Penne, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 2306.

(3) J. D. Riddell, D. J. Lockwood et D. E. Irish, *Canad. J. Chem.*, 50, 1972, p. 2951.

(4) C. Menard, B. Wojtkowiak et M. Chabanel, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 553; C. Menard, *Thèse de Doctorat 3e cycle*, Nantes, 16 mars 1973.

(5) A. Regis, A. Loupy, J. Corset et M. L. Josien, *IVth International Conference on non aqueous solutions*, Vienne, 10-12 juillet 1974.

([6]) A. E. Shirk et D. J. Shriver, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95, 1973, p. 5901.

([7]) Nous avons vérifié que ces bandes ne sont pas dues à l'ion As Φ_4^+ en enregistrant dans les mêmes conditions le spectre d'une solution de As Φ_4Cl.

([8]) U. Takaki, T. E. Hogen-Esch et J. Smid, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93, 1971, p. 6760, et références citées.

([9]) J. P. Roche, *Thèse Docteur Ingénieur*, Bordeaux, 1971.

([10]) D. Doggett et A. Mc Kendrick, *J. Chem. Soc.*, (A), 1970, p. 825.

([11]) W. C. Price, W. F. Sherman et G. R. Wilkinson, *Spectrochim. Acta*, 16, 1960, p. 663 et *Proc. Roy. Soc.*, 225 A, 1960, p. 5.

([12]) Z. K. Ismail, R. H. Hauge et J. L. Margrave, *J. Mol. Spectr.*, 45, 1973, p. 304.

A. L. :

Groupe de Recherche n° 12 du C. N. R. S.;

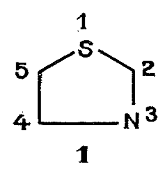
J. C. :

Laboratoire de Chimie physique du C. N. R. S.,
2, *rue Henri-Dunant*, 94320 *Thiais*.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Déplacements chimiques du ^{13}C en résonance magnétique nucléaire dans la série de la thiazolidine.* Note (*) de MM. **Robert Faure, Jean-Richard Llinas, Émile-Jean Vincent** et **Jean-Louis Larice**, transmise par M. Georges Champetier.

Les déplacements chimiques du ^{13}C en abondance naturelle de la thiazolidine et de quelques-uns de ses dérivés méthylés ont été mesurés. Toutes les raies de résonance ont été attribuées et les effets de susbstituants sont discutés.

Dans le cadre de l'étude en résonance magnétique nucléaire du ^{13}C des systèmes hétérocycliques pentagonaux [(1) à (5)], nous avons mesuré les déplacements chimiques du ^{13}C de la thiazolidine **1** et de quelques-uns des ses dérivés méthylés.



Les spectres de ^{13}C ont été enregistrés à 15,087 MHz sur un spectro mètre « Varian » NV-14 équipé d'un système à transformée de Fourier. Les déplacements chimiques sont rapportés au signal du TMS, choisi comme référence interne et sont obtenus sur les spectres découplés par bruit avec une erreur d'environ $0{,}05 . 10^{-6}$, pour une largeur spectrale de 2 000 Hz (accumulation sur 8 192 points).

Les composés étudiés ont été examinés en solution (60 % en volume) dans le benzène deutérié, et les déplacements chimiques des différents carbones sont rassemblés dans le tableau I.

TABLEAU I

Déplacements chimiques du ^{13}C en série thiazolidinique (*).

Composé	δC_2	δC_4	δC_5	δME-2	δME-4	δME-5
Thiazolidine	$55{,}6_5$	53,1	$34{,}0_5$	–	–	–
Méthyl-2 thiazolidine	66,9	52,8	36,6	22,2	–	–
Méthyl-4 thiazolidine	54,6	61,1	40,7	–	18,5	–
Méthyl-5 thiazolidine	56,3	60,5	45,8	–	–	21,8
Triméthyl-2.2.4 thiazolidine	75,6	$59{,}5_5$	44,6	(a) 33,4 (b) 31,6	19,1	–
Triméthyl-2.5.5 thiazolidine	67,8	66,2	58,3	22,7	–	(a) 31,8 (b) 29,6
Tétraméthyl-2.2.4.4 thiazolidine	75,0	66,7	49,2	33,8	29,2	–

(*) En parties par million par rapport au TMS.

L'étude entreprise par Maciel et Savitsky (6) sur des hétérocycles saturés du type $\overline{\lfloor -(CH_2)_n X- \rfloor}$, dans lesquels l'hétéroatome X représente soit un soufre, soit un azote, montre que, quel que soit la taille du cycle, le carbone situé en α de l'atome d'azote est

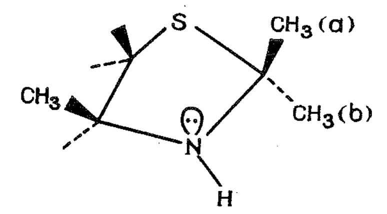
toujours plus déblindé que celui adjacent au soufre. En se basant sur ces résultats et par étude comparative avec les valeurs des déplacements chimiques des thiazolidines monométhylées, on peut attribuer, pour les trois carbones de la thiazolidine, l'ordre suivant pour les déplacements chimiques :

$$\delta C_2 > \delta C_4 > \delta C_5$$

soit le même classement que celui observé pour le thiazole [5], malgré la différence fondamentale de structure.

En ce qui concerne les dérivés polysubstitués l'attribution des raies de résonance des carbones du cycle a été réalisée à l'aide de la technique du découplage partiel [7].

Dans les thiazolidines le phénomène d'inversion de l'azote intervient avec une fréquence telle que l'on n'observe qu'une valeur moyenne des déplacements chimiques des substituants; ainsi dans le cas du dérivé tétraméthylé les signaux des groupes méthyle géminés sont confondus. Par contre, en passant aux dérivés triméthylés, l'absence d'un groupement



méthyle produit une dissymétrie dans les environnements électroniques des deux groupes alkyle géminés (*a*) et (*b*) qui, de ce fait, ne sont plus caractérisés par une raie commune (*fig.*). On observe le même phénomène en résonance magnétique du proton [8].

Notons que l'attribution des déplacements chimiques des divers groupes méthyle des thiazolidines polysubstituées est analogue à celle obtenue pour divers cyclohexanes méthylés [9].

Sur l'ensemble des thiazolidines substitués que nous avons étudiées, on a pu mettre en évidence un effet d'additivité des substituants sur les déplacements chimiques, analogue à celui observé en série cyclohexanique [9].

TABLEAU II

Effets de substituants pour les dérivés monométhylés (*).

Composé	C_2	C_4	C_5
Méthyl-2 thiazolidine.......	$11,2_5$	—0,3	$2,5_5$
Méthyl-4 thiazolidine.......	— 1,0	7,9	$6,6_5$
Méthyl-5 thiazolidine.......	$0,6_5$	7,4	$11,7_5$

(*) En parties par million par rapport à la thiazolidine.

Les contributions respectives de chaque groupement méthyle pour chaque carbone ont été obtenues à partir des dérivés monométhylés (tableau II). Nous avons évalué les déplacements chimiques de chaque carbone selon l'expression affine

$$\delta_i = \delta_i^0 + \Sigma_k n_k v_{ik},$$

où δ_i et δ_i^0 sont respectivement le déplacement chimique calculé relatif au carbone *i* et le déplacement chimique de ce même carbone *i* dans la thiazolidine; ν_{ik} représente la contribution d'un méthyle en position *k* au déplacement chimique du carbone *i*, tandis que n_k est le nombre de méthyles en position *k*.

TABLEAU III

Déplacements chimiques calculés des dérivés tri et tétraméthylés de la thiazolidine.

Composé	δC_2		δC_4		δC_5	
	δ_{calc}	écart (*)	δ_{calc}	écart (*)	δ_{calc}	écart (*)
Triméthyl-2.2.4 thiazolidine..........	77,40	1,8	60,40	$0,9_5$	45,80	0,8
Triméthyl-2.5.5 thiazolidine..........	68,20	0,4	67,60	1,4	60,10	1,8
Tétraméthyl-2.2.4.4 thiazolidine......	76,15	1,1	68,60	1,9	52,45	$3,2_5$

(*) Écart : (δ_{calc}—δ_{exp}) parties par million.

Les résultats consignés dans le tableau III montrent un bon accord avec les valeurs expérimentales, avec toutefois une surestimation systématique des déplacements calculés (écart moyen de $1{,}5.10^{-6}$) dont l'origine réside probablement dans des interactions croisées, c'est-à-dire de type topologique, que nous nous proposons d'étudier ultérieurement.

(*) Séance du 12 août 1974.

(1) E. J. VINCENT et J. METZGER, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 1964.
(2) E. J. VINCENT, R. PHAN-TAN-LUU et J. METZGER, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 666.
(3) E. J. VINCENT, R. PHAN-TAN-LUU, J. ROGGERO et J. METZGER, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1688.
(4) R. GARNIER, R. FAURE, A. BABADJAMIAN et E. J. VINCENT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 1040.
(5) R. FAURE, J. R. LLINAS, E. J. VINCENT et M. RAIZMANN, *Can. J. Chem.* (à paraître).
(6) G. E. MACIEL et G. B. SAVITSKY, *J. Phys. Chem.*, 69, 1965, p. 3925.
(7) K. F. KUHLMANN, D. M. GRANT et R. K. HARRIS. *J. Chem. Phys.*, 52, 1970, p. 3439.
(8) J. L. LARICE, *Thèse*, Marseille, 1972.
(9) D. K. DALLING et D. M. GRANT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 6612.

Université de Provence,
Laboratoire de Chimie organique physique,
Traverse de la Barasse,
13013 *Marseille.*

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Vitesses de dismutation de l'uranium-V et d'apparition de l'uranium-IV au cours de la photoréduction de l'uranium-VI par l'éthanol en milieu perchlorique.* Note (*) de M. **Michel Fève**, présentée par M. Paul Laffitte.

Par emploi de la technique polarographique, nous montrons que, lors de la photoréduction par l'éthanol du perchlorate d'uranyle en milieu acide perchlorique, la réaction photochimique fait apparaître l'uranium-V. La dismutation de l'uranium-V est la seule réaction d'où provient l'uranium-IV.

Au cours de la photoréduction par diverses substances organiques de l'uranium-VI à l'état d'uranium-IV, la formation de l'espèce intermédiaire uranium-V a été souvent invoquée [(1)-(4)]. Nous l'avons mise en évidence en milieu sulfurique (5).

Nous nous proposons de montrer que, au cours de la photoréduction du perchlorate d'uranyle par l'éthanol en milieu acide perchlorique, la réaction photochimique fait apparaître l'uranium-V et que l'uranium-IV apparaît exclusivement par dismutation de l'uranium-V.

APPAREILLAGE ET TECHNIQUE EXPÉRIMENTALE. — L'appareillage expérimental comporte essentiellement une source lumineuse et une cellule à l'intérieur de laquelle on mesure l'intensité lumineuse absorbée et les concentrations des espèces chimiques en réaction.

La source lumineuse est une lampe à vapeur de mercure haute pression « Philips » HPK 125 émettant un grand nombre de raies à diverses longueurs d'onde du domaine visible et du proche ultraviolet (6). Son axe de symétrie coïncide avec celui de la cellule en pyrex munie d'une jaquette thermostatique, représentée par la figure 1.

En raison de l'oxydation facile de l'uranium-V, la solution utilisée est balayée par de l'azote soigneusement désoxygéné pendant au moins 12 h avant le début de l'illumination.

Pour déterminer les concentrations de U^{VI} et de U^{V}, nous avons employé la polarographie avec les trois électrodes suivantes adaptées à la cellule :

Référence : électrode au calomel remplie de KCl 0,1 N;

Électrode indicatrice : microélectrode à gouttes de mercure;

Contre électrode en platine de surface approximative 0,2 cm^2.

Ces électrodes sont reliées à un ensemble polarographique « Tacussel » comportant un potentiostat PRT 500 et une unité d'adaptation pour la polarographie UAP 1.

Avec ce dispositif, le potentiel de demi-vague correspondant à la réaction réversible [(7), (8), (9)] :

$$UO_2^{++} + e^- \rightleftarrows UO_2^+$$

est voisin de -290 mV par rapport à l'électrode au calomel de sorte qu'en imposant à l'électrode indicatrice un potentiel de -550 ou de 0 mV, on observe respectivement un courant ampérométrique de réduction de UO_2^{2+} ou d'oxydation de UO_2^+. Le coefficient de diffusion étant le même pour ces deux espèces (9), le coefficient de proportionnalité entre la concentration et le courant de réduction ou d'oxydation est le même pour chacune d'elles.

La technique employée consiste à suivre alternativement le courant d'oxydation de U^{V} et de réduction de U^{VI} en imposant chaque fois, pendant 1 mn environ, un potentiel de 0 puis de -550 mV à l'électrode indicatrice. Les tronçons de courbes obtenues sur l'enregistrement permettent de tracer les courbes d'évolution des concentrations de U^{VI} et de U^{V} au cours du temps. De plus, la somme des concentrations de U^{VI}, U^{V} et U^{IV} étant constante, on obtient la concentration de U^{IV} par différence entre la concentration totale de l'uranium en solution et la somme des concentrations de U^{VI} et de U^{V}.

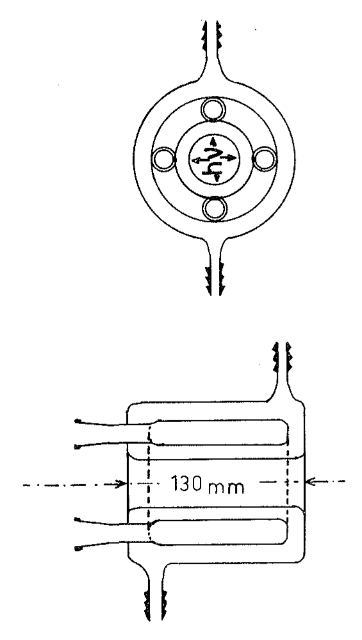


Fig. 1. — Schéma de la cellule utilisée pour la photoréduction.

Résultats expérimentaux. — Les courbes d'évolution de ces trois concentrations en fonction du temps sont tracées sur la figure 2 relative à deux périodes d'illumination de 20,4 et 63,5 mn séparées par 28 mn d'obscurité.

On y observe que, durant la période d'obscurité :

– l'augmentation des concentrations de U^{IV} et U^{VI} est la même;

– la concentration de U^{V} diminue d'une quantité deux fois égale à l'augmentation des concentrations de U^{IV} et U^{VI}.

Ces constatations confirment que, durant la période obscure, l'uranium-V disparaît par dismutation selon

(1) $$2\,U^{V} \rightarrow U^{IV} + U^{VI},$$

dont la vitesse [(10), (11), (12)] répond à la loi

(2) $$-\frac{d(U^{V})}{dt} = k(H^{+})(U^{V})^{2}.$$

Sur la figure 3, il apparaît que, lors de l'illumination, la concentration de l'uranium-V, nulle à l'instant initial, augmente, passe par un maximum, puis diminue. Simultanément, la vitesse d'apparition de U^{IV}, nulle à l'instant initial, augmente, passe par un maximum, puis diminue.

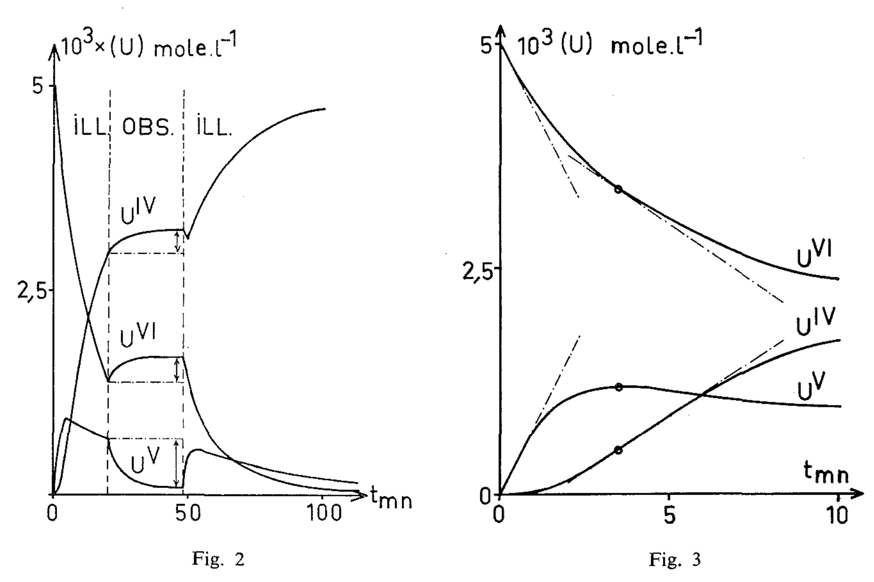


Fig. 2 Fig. 3

Fig. 2. — Évolution des concentrations de U^{VI}, U^{V} et U^{IV} en fonction du temps :
$UO_2(ClO_4)_2 = 5.10^{-3}$ mole l^{-1}, $HClO_4 = 0{,}1$ mole l^{-1},
Éthanol = 0,172 mole l^{-1}.

Fig. 3. — Évolution des concentrations de U^{VI}, U^{V} et U^{IV} au cours de l'illumination :
$UO_2(ClO_4)_2 = 5.10^{-3}$ mole l^{-1}, $HClO_4 = 0{,}1$ mole l^{-1},
Éthanol = 0,200 mole l^{-1}.

Les vitesses *initiales* de disparition de U^{VI} et d'apparition de U^{V} valent respectivement $1{,}26.10^{-5}$ et $1{,}25.10^{-5}$ mole.$l^{-1}.s^{-1}$. Elles sont donc égales, aux erreurs expérimentales près. Comme il s'agit d'une réaction photochimique, on peut écrire en ce qui les concerne :

$$-\left[\frac{d(U^{VI})}{dt}\right]_{t=0} = \left[\frac{d(U^{V})}{dt}\right]_{t=0} = \psi J_{a_0}. \quad (3)$$

La relation (3) définit le rendement quantique ψ d'apparition de U^{V}, J_{a_0} étant l'intensité lumineuse absorbée à l'instant initial. Elle vaut $7{,}50.10^{-6}$ Einstein.$l^{-1}.s^{-1}$.

A la concentration maximale de l'uranium-V, sa vitesse nette d'apparition est nulle, de sorte que

$$\psi J_a = k(H^+)(U^V)^2_{max}. \quad (4)$$

Si U^{IV} et U^{VI} sont engendrés exclusivement par la réaction de dismutation, leurs vitesses respectives d'apparition et de disparition à la concentration maximale de U^{V}, ont pour expressions :

(5) $$\frac{d(U^{IV})}{dt} = \frac{k}{2}(H^+)(U^V)^2_{max} = \frac{\psi J_a}{2},$$

(6) $$-\frac{d(U^{VI})}{dt} = \psi J_a - \frac{k}{2}(H^+)(U^V)^2_{max} = \frac{\psi J_a}{2}.$$

Des valeurs absolues des pentes des tangentes aux points correspondants des courbes de la figure 3, on déduit les vitesses nettes d'apparition de U^{IV} et de disparition de U^{VI} soit $4{,}14 . 10^{-6}$ et $4{,}30 . 10^{-6}$ mole.l^{-1}.s^{-1} respectivement au maximum de la concentration de U^{V}. Elles sont égales aux erreurs expérimentales près, ce qui vérifie l'hypothèse ci-dessus. Il leur correspond une intensité lumineuse absorbée de $5{,}38 . 10^{-6}$ Einstein.l^{-1}.s^{-1}.

Les valeurs de ψ déduites, d'une part de l'expression (3), d'autre part des expressions (5) et (6) valent respectivement 1,68, 1,54 et 1,60 mole.Einstein^{-1}. Elles sont égales aux erreurs expérimentales près. Le rendement quantique ψ est donc le même à l'instant initial et en cours de réaction.

(*) Séance du 26 août 1974.

(1) L. J. Heidt et K. A. Moon, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 5803.
(2) L. J. Heidt et K. A. Moon, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 5962.
(3) S. Sakuraba et R. Matsushima, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 43, (7), 1970, p. 1950.
(4) S. Sakuraba et R. Matsushima, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 43, (8), 1770, p. 2359.
(5) R. Bressat, B. Claudel, M. Fève et G. Giorgio, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 707.
(6) J. G. Calvert et J. M. Pitts, *Photochemistry*, John Wiley éditeur, 1966, p. 700.
(7) A. G. Heal, *Trans. Faraday Soc.*, 45, 1949, p. 1.
(8) D. M. H. Kern et E. F. Orleman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 2102.
(9) E. F. Kritchevsky et J. C. Hindman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 2096.
(10) G. Gordon et H. Taube, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 16, 1961, p. 272.
(11) H. Imai, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 30, 1957, p. 873.
(12) H. G. Heal et J. G. N. Thomas, *Trans. Faraday Soc.*, 45, 1949, p. 11.

Laboratoire de Cinétique et Génie chimiques,
404-*I. N. S. A.*,
20, *avenue Albert-Einstein,*
69621 *Villeurbanne.*

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Sur la réduction-sulfuration de l'anhydride molybdique en présence de sulfure d'hydrogène.* Note (*) de MM. **José Maria Zabala**, **Paul Grange** et **Bernard Delmon**, présentée par M. Paul Laffitte.

La réduction-sulfuration de MoO_3 par H_2S ou un mélange H_2-H_2S conduit à MoO_2 dans un stade intermédiaire. La réaction de formation de MoO_2 se produit beaucoup plus facilement en présence de H_2S que d'hydrogène pur et le MoO_2 formé en présence de H_2S se sulfure beaucoup plus aisément.

On sait l'importance de la famille des catalyseurs à base de molybdène destinés à travailler en présence de soufre, en hydrodésulfuration notamment. Le composé actif est le sulfure de molybdène. Sous leur forme commerciale, ces catalyseurs ne contiennent que des oxydes, et une étape de réduction-sulfuration est nécessaire avant que le catalyseur ne fonctionne. Les données sur la réduction-sulfuration de l'anhydride molybdique sont assez lacunaires et souvent contradictoires [(1)-(5)]. On a, notamment, évoqué à plusieurs reprises [(4), (5), (6)] la formation d'un oxysulfure MoOS qu'il n'a jamais été possible de mettre en évidence. Par ailleurs, au moins huit réactions peuvent être évoquées dans la réduction-sulfuration de MoO_3 :

$$MoO_3 + H_2 \rightarrow MoO_2 + H_2O \qquad \mathbf{1}$$

$$MoO_2 + 2\,H_2 \rightarrow Mo + 2\,H_2O \qquad \mathbf{2}$$

$$MoO_3 + H_2S \rightarrow MoO_2 + H_2O + S \qquad \mathbf{3}$$

$$MoO_2 + 2\,H_2S \rightarrow MoS_2 + 2\,H_2O \qquad \mathbf{4}$$

$$MoO_3 + 3\,H_2S \rightarrow MoS_3 + 3\,H_2O \qquad \mathbf{5}$$

$$MoS_3 \rightarrow MoS_2 + S \qquad \mathbf{6}$$

$$Mo + 2\,H_2S \rightarrow MoS_2 + 2\,H_2 \qquad \mathbf{7}$$

$$S + H_2 \rightleftarrows H_2S \qquad \mathbf{8}$$

Au moins quatre schémas réactionnels très différents sont *a priori* vraisemblables (**1**+**4**; **1**+**2**+**7**; **3**+**4**; **5**+**6**), sans compter celui qui mènerait à l'hypothétique composé MoOS.

Il nous a semblé utile d'essayer de mieux comprendre l'ensemble du phénomène.

Dans nos expériences, l'anhydride molybdique MoO_3 est issu de la décomposition à 600°C du paramolybdate d'ammonium pendant 24 h. Le bioxyde de molybdène MoO_2 est obtenu par réduction de MoO_3 par de l'hydrogène contenant de l'eau sous une pression partielle de 4,5 Torr, à 495°C, pendant 20 h. Le molybdène métallique est obtenu par réduction à la même température dans l'hydrogène sec (7).

Les expériences ont été conduites sur des échantillons de 150 mg dans une balance Mc Bain équipée d'un autosuiveur « Sefram ». Le tube-laboratoire de la balance était muni d'un dispositif de circulation des gaz (8).

La figure 1 correspond à des résultats en montée linéaire en température. Elle concerne la réduction de MoO_3 par H_2 pur (courbe 1), la réduction-sulfuration par un mélange H_2-H_2S à 15 % de H_2S de MoO_3 (courbe 2) et de MoO_2 (courbe 3) et la sulfuration de Mo (courbe 4).

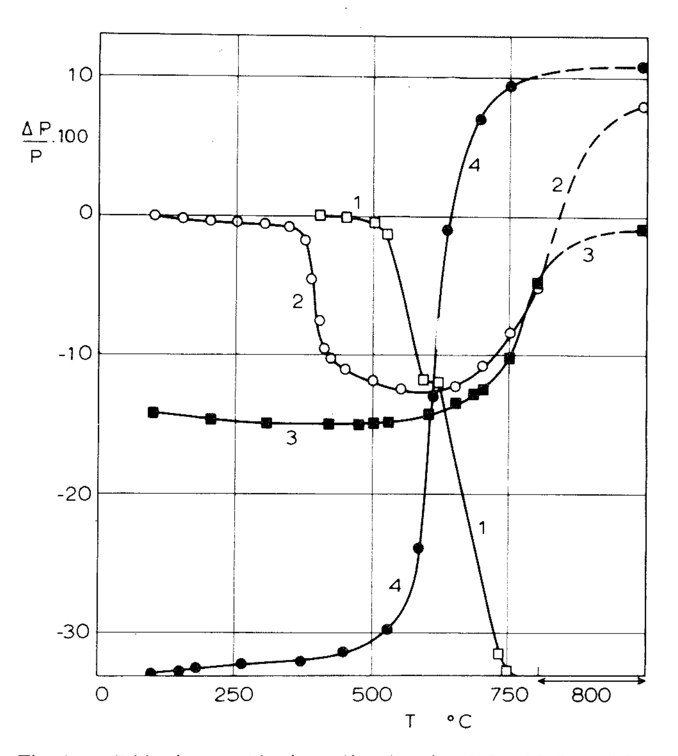


Fig. 1. — Réduction et réduction-sulfuration de MoO_3, MoO_2 et Mo.

Il est remarquable que la réduction de MoO_3 en présence de H_2-H_2S (courbe 2) se produit à une température beaucoup plus basse qu'en présence d'hydrogène pur. Le minimum de poids correspond à une réduction en MoO_2. L'analyse cristallographique de l'échantillon obtenu à ce stade de la réaction n'indique effectivement la présence que de MoO_2 avec des traces de MoS_2. La poursuite de la réaction mène à une sulfuration totale en MoS_2.

Si l'on part de MoO_2 obtenu par réduction dans le mélange H_2-H_2O, la sulfuration démarre à la même température environ (courbe 3) que dans le cas précédent, mais elle est plus lente et se bloque lorsque la composition du produit final correspond à la formule empirique MoOS. L'analyse cristallographique du produit ne permet toutefois de déceler que MoO_2 et MoS_2.

Le molybdène (courbe 4) se sulfure complètement en MoS_2.

Dans une série d'expériences complémentaires, on a tracé des *isothermes* de réduction-sulfuration à 495°C (*fig.* 2). La courbe 1 correspond à la réduction de MoO_3 par le

mélange H_2-H_2O (4,5 Torr H_2O) et la courbe 2 à la réduction-sulfuration par H_2-H_2S. On confirme ainsi que la réduction est plus rapide en présence de H_2S. La réaction conduit à un produit qui, d'après la perte en poids, correspond à un oxyde de composition comprise entre MoO_2 et Mo_2O_3. L'analyse cristallographique révèle la présence de MoO_2. La sulfuration de l'oxyde formé ne se produit pas à 495°C en présence du mélange H_2-H_2S.

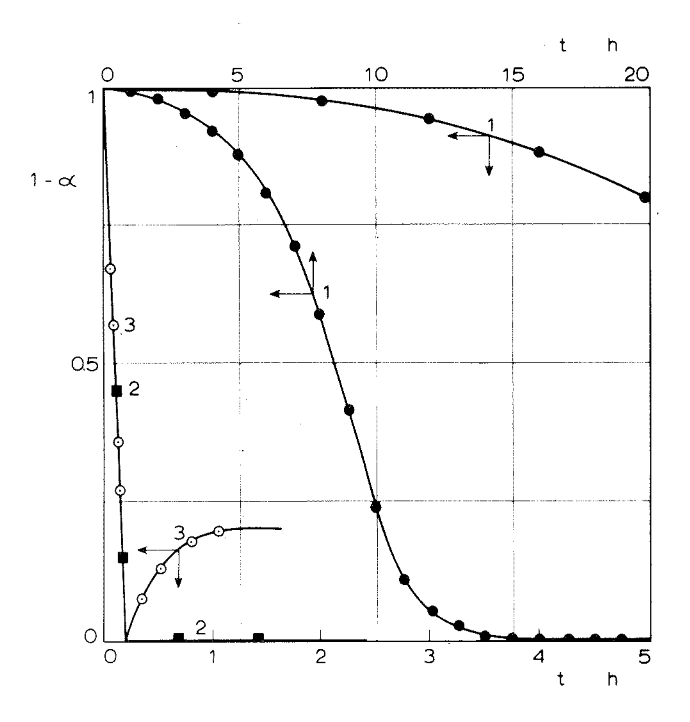


Fig. 2. — Isotherme de réduction et de réduction-sulfuration de MoO_3.

En présence de H_2S *pur* (courbe 3) la réduction est aussi rapide qu'avec le mélange H_2-H_2S, mais une légère remontée en poids se produit, qui correspond à un début de sulfuration, laquelle est rapidement bloquée, en accord avec des résultats de J.-C. Gautherin, F. Le Boete et J.-C. Colson [(2), (3)].

Ces résultats suggèrent quelques conclusions intéressantes.

Bien que la thermodynamique soit moins favorable, il est frappant que la réaction **3** est plus facile que la réaction **1** (*fig.* 1 et surtout, *fig.* 2 courbes 1 et 3). Aucune explication simple ne permet actuellement de rendre compte de ce fait.

Les expériences semblent montrer que, de tous les schémas réactionnels évoqués, celui composé des réactions **3**+**4** est le plus vraisemblable, puisque l'on observe toujours la formation intermédiaire de MoO_2 ou d'un oxyde de composition voisine.

Il est difficile d'expliquer pourquoi MoO_2 préparé par réduction par le mélange H_2-H_2O se sulfure plus difficilement (vitesse plus faible, sulfuration non quantitative). Deux

hypothèses peuvent être émises. On pourrait évoquer une différence dans l'état de surface, liée à la présence de soufre ou de H_2S adsorbé (courbe 2 de la figure 1). Du fait que le MoO_2 se forme à plus basse température en présence de H_2S, cet oxyde pourrait également être plus réactif, par suite d'une texture plus favorable.

(*) Séance du 26 août 1974.

(1) W. Romanowski, *Roczniki Chem.*, 37, 1963, p. 1077.
(2) J.-C. Gautherin et J.-C. Colson, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 815.
(3) J.-C. Gautherin, F. Le Boete et J.-C. Colson, *J. Phys. Chem.*, 71, 1974, p. 771.
(4) E. H. M. Badger, R. H. Griffith et W. B. S. Newling, *Proc. Roy. Soc.*, (A), 197, 1949, p. 184.
(5) R. H. Griffith, J. D. F. Marsh et W. B. S. Newling, *Proc. Roy. Soc.* (A), 197, 1949, p. 195.
(6) Y. Colleuille, *Thèse Ingénieur Docteur*, Lyon, 1955.
(7) J. M. Zabala, P. Grange et B. Delmon, *Comptes rendus*, 279, série C, 1974, p. 561.
(8) R. Frety, *Ann. Chim.*, 4, 1969, p. 453.

Laboratoire de Chimie du Solide
et de Catalyse,
Université catholique de Louvain,
Kardinaal Mercierlaan, 92,
3030 *Heverlee,*
Belgique.

CHIMIE DE COORDINATION. — *Complexes du platine (II) avec des thiazolines substituées.* Note (*) de M. **Jean Dehand** et M[lle] **Jeanne Jordanov**, présentée par M. Fernand Gallais.

La préparation et la caractérisation des complexes du Pt (II) avec des thiazolines monosubstituées sont présentées.

Le centre nucléophile d'attaque de ces coordinats varie avec le pH, ce que confirme l'étude spectroscopique infrarouge. Celle-ci permet également de préciser la stéréochimie de ces complexes.

Dans le cadre de notre étude de complexes « modèle » pour l'interaction qui a lieu dans de nombreux processus biologiques [(1), (2), (3)] entre ions métalliques et hétérocycles aromatiques à soufre et azote donneurs, nous avons synthétisé et étudié par spectroscopie infrarouge quelques complexes de coordination du platine (II) avec des thiazolines (th) ortho-substituées du type :

H
H C4 3N
H C5 2C R
H S

ou R = -SH

La présence d'un substituant thiol, et de S et N à l'intérieur du cycle du coordinat, nous ont également permis d'étudier l'influence du milieu réactionnel sur la compétitivité entre ces atomes donneurs, de type dur ou mou, lors de la formation des liaisons métal-coordinat.

SYNTHÈSES. — *Complexes avec la 2-mercaptothiazoline.* — Ce coordinat donne lieu, suivant l'acidité du milieu, à la dissociation suivante, qui accentue le caractère nucléophile du thiol

$$\text{th-SH} \rightleftarrows \text{th-S}^- + {}^+\text{H}.$$

En faisant varier le pH du milieu de 2 à 11 et les proportions stoechiométriques en métal/coordinat de 1 : 2 à 1 : 4, on obtient quatre composés différents, neutres et ioniques. On constate en milieu basique une accélération de la vitesse de réaction, si celle-ci a lieu dans NH_4OH au lieu de KOH, ce qui laisse présumer que NH_3 intervient dans une première étape d'accélération.

I. Cis-*dichloro bis* (N-3.2-*mercaptothiazoline*) *platine* (II). — Une solution aqueuse de K_2PtCl_4 (0,5 mmoles) est ajoutée à une solution chaude acidifiée (pH 2 avec HCl 1 N) de SHth (1 mmole). Le précipité jaune clair est filtré, lavé à l'eau, alcool, éther, recristallisé à partir de DMF/eau.

Analyse %. — Calculé : C 14,35 (exp. 14,3); N 1,99 (2,2); N 5,58 (5,5).

II. *Chlorure de tetra* (N-3.2-*mercaptothiazoline*) *platine* (II). — Ce composé jaune beige est obtenu et purifié par la même méthode que plus haut, à pH 5 (HCl dilué) et à partir de 0,5 mmoles de K_2PtCl_4 et 2 mmoles de SHth.

Analyse %. — C 19,38 (19,0); H 2,70 (2,9); N 7,54 (7,4).

III. *Dichlorobis* (*2-mercaptothiazoline*) *platinate* (II) *de potassium*. — On utilise la même méthode, mais à pH 8 (NH_4OH dilué), avec 0,5 mmoles de K_2PtCl_4 et 1 mmole de SHth. Le complexe jaune clair obtenu a une solubilité faible dans les solvants organiques.

Analyse %. — C 12,30 (12,2); H 1,38 (1,5); N 4,83 (4,7).

IV. *Tetra* (*2-mercaptothiazoline*) *platinate* (II) *de potassium*. — Il est préparé à partir de $Pt(Sth)_2Cl_2K_2$ (composé III) en solution aqueuse à pH > 10 (NH_4OH concentré), en présence d'un excès de coordinat. Le composé, initialement jaune, vire au rouge au bout de 1 h. On filtre et on lave à l'eau, alcool, éther.

Analyse %. — C 19,30 (19,4); H 2,15 (2,3); N 7,51 (7,5).

TABLEAU

Étude spectroscopique

	ν (N—H)	ν (HNH)	ν (C=N)	ν (C—S)	ν (Pt—Cl)	ν (Pt—N)
SHtH	–	–	1 610	655	–	–
I. $Pt(SHth)_2Cl_2$........	–	–	1 520	660	309, 320	254
II. $\{Pt(SHth)_4\}Cl_2$.....	–	–	1 525	660	–	230
III. $\{Pt(Sth)_2Cl_2\}_2$......	–	–	1 620	585	–	–
IV. $\{Pt(Sth)_4\}K_2$.......	–	–	1 620	–	–	–

I. SHth = 2-mercaptothiazoline.

Les spectres infrarouges dans le domaine 600-4 000 cm^{-1} nous ont fourni des précisions sur le site de coordination du coordinat utilisé, suivant le pH du milieu réactionnel.

• Les complexes préparés aux pH acides ($\leqq 6$) se coordonnent uniquement par l'azote du cycle, N_3, puisque seule la vibration ν (C=N) baisse en intensité et fréquence, tandis que la vibration ν (C–S) du substituant reste inchangée.

• Au pH basiques, le coordinat se coordonne en monodentate par S et forme une liaison covalente avec le platine. On constate un abaissement significatif de la fréquence ν (C–S); pour le composé III on la relève à 585 cm^{-1} (au lieu d'environ 660 cm^{-1} lorsque le soufre n'est pas coordonné). Elle n'est d'ailleurs plus décelable dans le cas du complexe tétracoordonné IV.

Les spectres d'absorption en zone basse (600-50 cm^{-1}), qui concernent surtout les vibrations du squelette environnant le métal, nous ont permis d'attribuer la vibration Pt-X du complexe I. Sa position, et le fait qu'on en voit 2 (la ν_{as} et la ν_s), laissent supposer que les chlores sont situés en *cis* l'un par rapport à l'autre [(6), (7)].

Les vibrations Pt-S n'ont pour l'instant pas été attribuées, car la présence d'entités chargées telles que l'ion potassium complique l'allure du spectre dans cette zone; il est possible d'autre part que la complexation rende actives dans la même zone des vibrations propres au coordinat. Tel est le cas pour la fréquence observée à 370 cm^{-1}, qui apparaît dans tous les composés.

(*) Séance du 29 juillet 1974.

(1) B. Rosenberg, L. van Camp, J. E. Trosko et V. H. Mansour, *Nature*, 222, 1969, p. 385.
(2) S. Mansy, B. Rosenberg et A. J. Thomson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95, 1973, p. 1633.
(3) T. A. Commors, M. Jones, W. C. J. Ross, P. D. Braddock, A. R. Khokhar et M. L. Tobe, *Chem. Biol. Interactions* 5, 1972, p. 415.
(4) G. Marcotrigiano, R. Battistuzzi et G. Peyronel, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 35, 1973, p. 2265.
(5) D. de Filippo, F. Devillanova, E. F. Trogu, G. Verani, C. Pretit et P. Viglino, *Can. J. Chem.*, 51, (8), 1973, p. 1172.
(6) J. R. Allkins et P. J. Hendra, *J. Chem. Soc.*, (A), 1967, p. 1325.
(7) D. M. Adams, P. J. Chandler, *J. Chem. Soc.*, (A) 1969, p. 588.

Laboratoire associé au C. N. R. S. n° 134,
Université Louis Pasteur,
B. P. n° 296/R 8,
67008 *Strasbourg-Cedex.*

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Détermination de traces de tellure IV en présence de bismuth par polarographie impulsionnelle.* Note (*) de MM. **Jean-Paul Roux**, **Olivier Vittori** et **Maurice Porthault**, présentée par M. Gaston Charlot.

Les auteurs ont étudié la détermination de Te^{IV} dans le domaine 0,25-3 µg.l^{-1} (2.10^{-9} à $2,4.10^{-8}$ M) en employant la polarographie impulsionnelle dérivée à impulsions surimposées (P. I. I. S.). L'étude a été conduite en milieu acide chlorhydrique ou perchlorique. La présence de bismuth à des concentrations comprises entre 10^{-4} et 10^{-5} M ne gène pas la détermination de traces de tellure.

Le tellure et le bismuth se retrouvent souvent ensemble comme sous-produits de la métallurgie du cuivre, du zinc, etc. dans les boues anodiques des bains de raffinage électrolytique. Ainsi des traces d'impureté de l'un dans l'autre sont encore décelables,

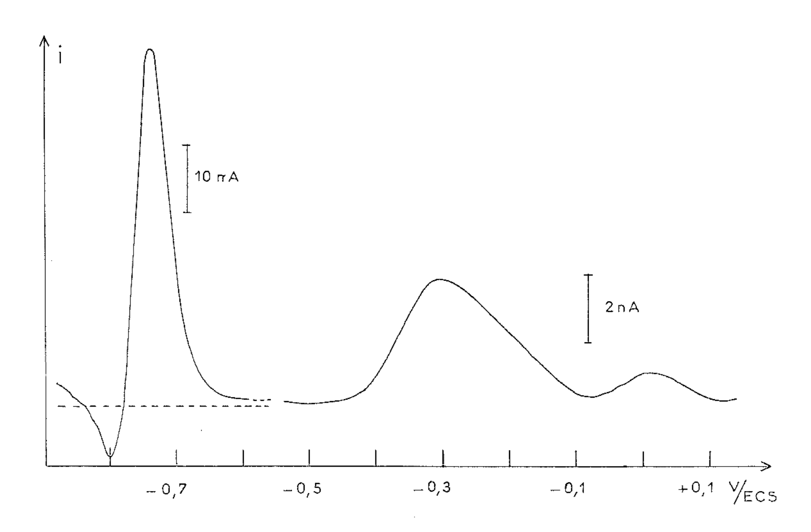


Fig. 1. — Polarogramme de Te^{IV} 9.10^{-7} M dans $HClO_4$ 1 M en P. I. I. S.

et l'importance de ces deux métaux dans les semi-conducteurs ou alliages spéciaux impose qu'ils soient les plus purs possible. De plus il existe en géologie de nombreux minéraux mixtes Bi-Te (tellurobismuthite, wehrlite, tétradymite, etc.) et enfin le bismuth entre dans la composition de nombreux produits pharmaceutiques, dans lesquels le tellure, très toxique, est indésirable.

Dans le présent travail nous avons recherché les traces de tellure dans le bismuth par P. I. I. S.

De nombreuses méthodes par spectrographie d'arc, par absorption atomique, par colorimétrie, par fluorescence X, et par radioactivation, pour ne citer que les plus sensibles, ont été développées et fournissent une abondante littérature que l'on peut trouver dans l'ouvrage de Nazarenko et Ermakov ([1]).

Les méthodes polarographiques, développées par Schwaer et Suchy ([2]) et Lingane [([3]), ([4])] montrent que le mécanisme de réduction à Te^0 puis à Te^{2-} dans de nombreux milieux. La polarographie à tension alternative surimposée ainsi que la P. I. I. S. ont été récemment appliquées [([1]), ([5]), ([6])] en particulier dans notre laboratoire.

Nous avons utilisé un ensemble polarographique PRG 4, « Solea-Tacussel », muni d'un régulateur de vie de goutte MPO 3. Pour la goutte pendante nous disposions d'un système « Metrohm ». Tous les produits étaient de qualité analytique et l'eau bidistillée.

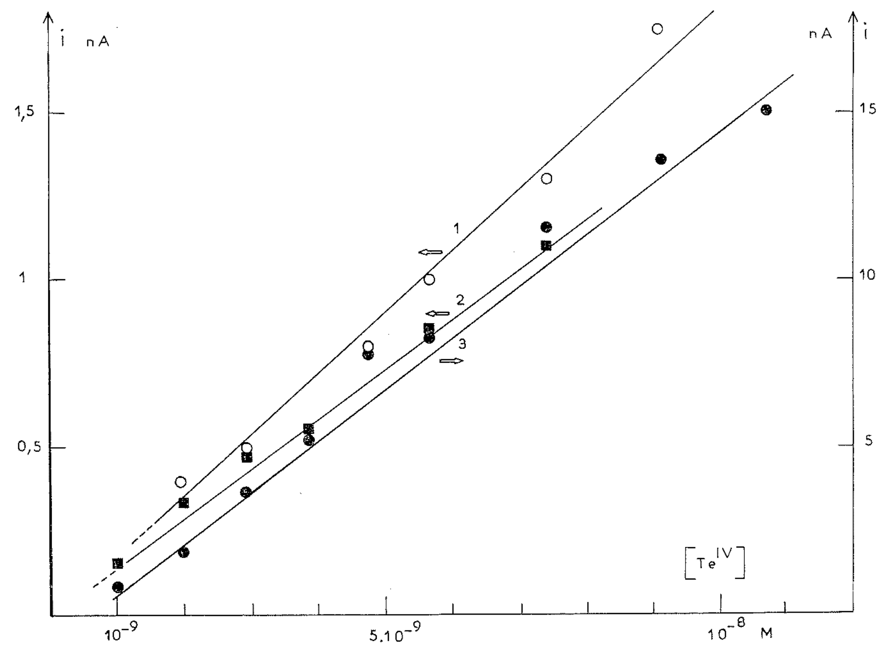


Fig. 2. — Détermination de Te^{IV}.

Courbe 1 : milieu de $HClO_4$ 1 M.
Courbe 2 : milieu HCl 0,2 M, NaCl 0,2 M.
Courbe 3 : milieu HCl 0,1 M, NaCl 0,2 M, sur goutte pendante de 4,11 mm^2.

Nous avons testé d'abord avec le tellure seul, plusieurs milieux acides, avec HCl ou $HClO_4$, à des concentrations comprises entre 0,05 et 1 M. Dans ces milieux le tellure IV montre trois pics en P. I. I. S. Les deux premiers à 0,00 et −0,32 V/ECS correspondent à la vague de réduction de Te^{IV} en Te^0, tandis que le troisième, très intense, apparait entre −0,75 et −0,85 V/ECS et correspond à une réduction de Te^0 adsorbé en Te^{2-}. Cette étape semble inclure une réduction catalytique des ions H^+ (*fig.* 1).

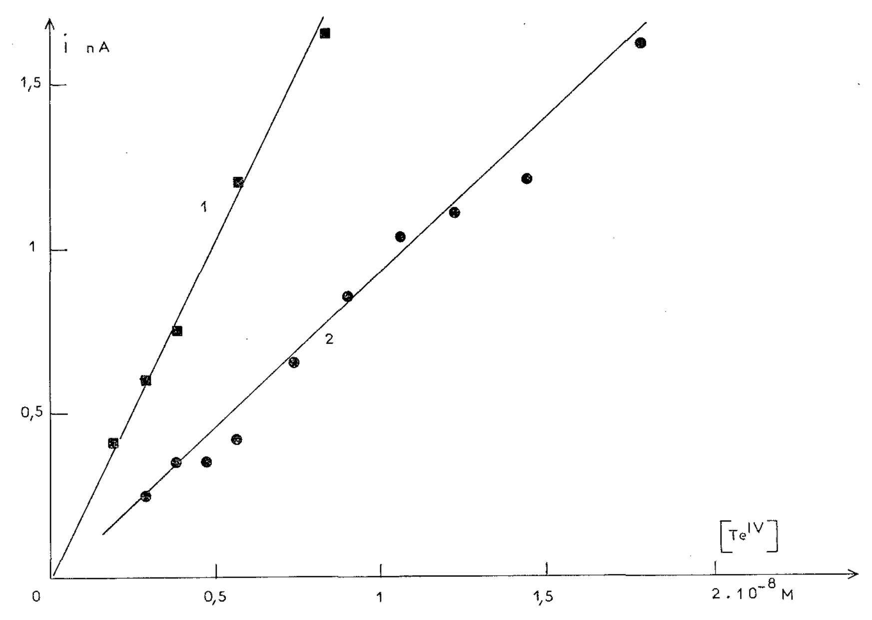


Fig. 3. — Détermination de Te^{IV} en présence de Bi^{III}.
Courbe 1 : $(Bi^{3+}) = 10^{-4}$ M ($\Delta E = 50$ mV).
Courbe 2 : $(Bi^{3+}) = 10^{-5}$ M ($\Delta E = 20$ mV).

Dans le tableau nous donnons certaines valeurs de i/C, relatives à la dernière étape pour plusieurs milieux, avec une hauteur d'impulsion de 50 mV et des conditions opératoires communes.

TABLEAU

Milieu	E_{pic} (V/ECS)	i/C (mA.mole^{-1})	Milieu	E_{pic} (V/ECS)	i/C (mA.mole^{-1})
HCl 0,05 M.....	—0,825	230	HCl 0,2 M......	—0,790	400
HCl 0,1 M......	—0,810	360	NaCl 0,05 M....		
HCl 0,5 M......	—0,770	340	HCl 0,1 M......	—8,000	380
HCl 1 M........	—0,750	390	NaCl 0,05 M....		
HCl 04 1 M......	—0,740	310	HCl 0,01 M.....	—0,850	230
HCl 0,2 M......	—0,780	360	NaCl 0,05 M....		
NaCl 0,2 M.....					
HCl 0,1 M......	—0,790	360	HCl 0,5 M......	—0,770	310
NaCl 0,2 M.....			KCl 0,1 M......		

D'une façon générale les conditions opératoires ont été les suivantes :

– amplitude E = 20 ou 50 mV, – durée de vie de goutte 3,5 s;
– retard à l'application de l'impulsion : 3 s;
– durée de l'impulsion 50 ms, échantillonage entre 30 et 40 ms;
– capillaire de 20 à 40 μ de diamètre interne;
– débit de 0,370 mg.s^{-1} dans l'eau, circuit ouvert.

Il ressort du tableau que certains milieux sont un peu plus favorables que d'autres. La figure 2 montre trois courbes d'étalonnage dont une sur goutte pendante de 4,11 mm^2. En fait dans les trois cas la limite de détection se situe vers 2.10^{-9} M soit 0,25 µg/l.

Nous avons aussi constaté que les impulsions de 20 mV, bien qu'elles fournissent des courants plus faibles que celles de 50 mV, sont plus favorables car les pics sont plus aigus et mieux séparés de la barrière du solvant.

Nous avons étudié ensuite la possibilité de déterminer Te^{IV} dans des milieux contenant 10^{-4} et 10^{-5} M en bismuth qui se réduit à −0,05 V/ECS. Nous avons utilisé HCl-NaCl pour éviter l'hydrolyse des ions Bi^{3+}. La figure 3 montre que nous pouvons à nouveau estimer le tellure jusqu'à 2.10^{-9}. Bien que des composés du bismuth et du tellure soient possibles et connus, il semble bien que les réductions de ces deux éléments n'interfèrent pas l'une sur l'autre, alors que le plomb et le cuivre ont été décrits comme interférants [(3), (4)].

Par contre si la concentration en Bi^{3+} excède 5.10^{-4} M, aux potentiels de réduction de Te^0 en Te^{2-}, la goutte se concentre rapidement en amalgame Bi (Hg) et l'enregistrement des polarogrammes devient aléatoire.

En conclusion, nous retiendrons que la P. I. I. S. est une méthode rapide de détermination du tellure au niveau du microgramme par litre en milieu acide et que la présence de bismuth dans des rapports variant de 10^4 à 10^5 n'apparaît pas comme source d'interférence au niveau des traces.

(*) Séance du 5 août 1974.

(1) I. I. Nazarenko et A. N. Ermakov, *Selenium and Tellurium*, Halsted Press, John Wiley and Sons Inc., 1972.

(2) L. Schwaer et K. Suchy, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 7, 1935, p. 25.

(3) J. J. Lingane et L. W. Niedrach, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 4115.

(4) J. J. Lingane et L. W. Niedrach, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 196.

(5) M. Volaire, *Thèse*, n° 306, Lyon, 1973.

(6) M. Volaire, O. Vittori et M. Porthault, *Bull. Soc. Chim. Fr.* (sous presse).

Laboratoire de Chimie analytique III,
Université de Lyon I,
43, *boulevard du* 11-*Novembre*-1918,
69621 *Villeurbanne.*

CHIMIE STRUCTURALE. — *Étude de la structure d'un dérivé monochloré d'un sulfoxyde du tertiobutyl-4 thiacyclohexane.* Note (*) de M. **Francis Robert**, présentée par M. Georges Champetier.

La structure cristalline et moléculaire du sulfoxyde monochloré dérivé du tertiobutyl-4 thiacyclohexane a été résolue à l'aide des rayons X. Elle confirme les résultats obtenus par RMN, l'atome de chlore est axial en *cis* par rapport à l'atome d'oxygène équatorial.

La conformation des sulfoxydes du tertiobutyl-4 thiacyclohexane a fait l'objet de nombreux travaux. Johnson et coll. ([1]) ont montré en étudiant l'oxydation des thiacyclohexanes substitués en 4 que, pour les sulfoxydes ainsi formés, le cycle adoptait toujours la forme chaise, l'oxygène lié au soufre étant en position axiale. Ils attribuent cette conformation à la présence du substituant en 4. La position axiale de l'oxygène serait due à l'encombrement stérique moindre et à une interaction des atomes du cycle avec l'oxygène. Ces observations ont été confirmées par l'étude aux rayons X de composés analogues [([2]), ([3])]. D'autre part les études par RMN [([4]), ([5])] des sulfoxydes substitués en α ont montré que l'oxygène lié au soufre se plaçait préférentiellement en position équatoriale, que l'on parte du sulfoxyde axial ou du sulfoxyde équatorial. Il était alors intéressant de déterminer par les rayons X la structure cristalline et moléculaire d'un de ces composés, le sulfoxyde monochloré du tertiobutyl-4 thiacyclohexane de formule brute $C_9H_{17}SOCl$.

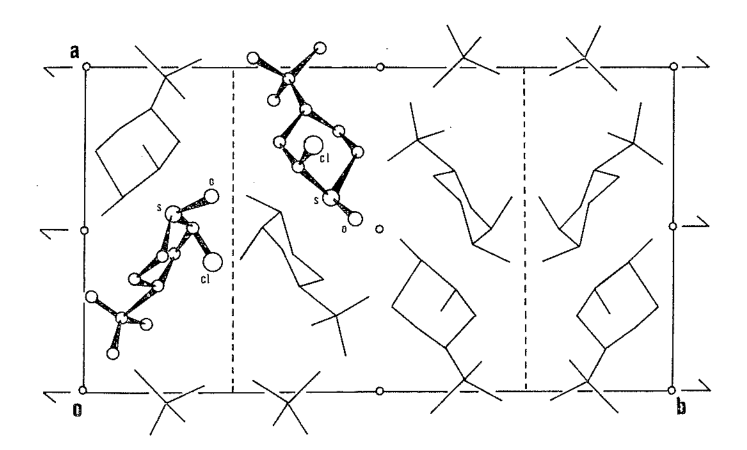
Les cristaux, fournis par Mlle Marquet, se présentent sous la forme d'aiguilles allongées incolores. L'analyse des clichés de cristaux tournants suivant les trois directions a donné une valeur approchée des paramètres de la maille cristalline. La mesure précise au diffractomètre des angles de diffraction d'une trentaine de réflexions, puis un affinement par la méthode des moindres carrées ont fixé les valeurs précises des paramètres qui figurent dans le tableau ci-dessous :

$$a = 10{,}99 \pm 0{,}01 \text{ Å}, \qquad \alpha = \gamma = 90°.$$
$$b = 20{,}24 \pm 0{,}04 \text{ Å}, \qquad \beta = 92{,}01° \pm 0{,}08°,$$
$$c = 10{,}20 \pm 0{,}01 \text{ Å}, \qquad V = 2\,267 \text{ Å}^3,$$

Les extinctions systématiques et les symétries relevées sur les clichés de Weissenberg sontcelles du groupe spatial $P\,2_1/c$. La densité mesurée ($d = 1{,}2$) indique la présence de huit molécules dans l'unité asymétrique. Les intensités ont été enregistrées sur un diffractomètre automatique « Siemens » ([6]) à l'aide de la radiation K_α du cuivre. 4 700 réflexions ont ainsi été collectées, parmi lesquelles 1 900 ont été rejetées, qu'elles soient trop faibles ou entachées d'erreur. Le cristal se sublimant lentement au cours des mesures, une correction a été appliquée aux intensités. Ces dernières ont également été corrigées du facteur de Lorentz-polarisation, Le facteur d'échelle et le coefficient d'agitation thermique général ($B = 4{,}4$ Å^2) ont été déterminés à l'aide de la courbe de Wilson.

La présence de quatre atomes « lourds » dans l'unité asymétrique ainsi que les éléments de symétrie du groupe spatial ont permis d'utiliser la méthode de résolution de l'atome « lourd ». Les deux atomes de chlore et les deux atomes de soufre ont été localisés à l'aide de la fonction de Patterson. Le facteur d'accord était alors de R = 43 %. Une série de Fourier calculée en affectant aux facteurs de structure les phases imposées par les atomes

« lourds » précédemment localisés a fait apparaître les 18 atomes de carbone et les deux atomes d'oxygène. Après affinement par la méthode des moindres carrés des paramètres atomiques le facteur d'accord a pris la valeur de R = 18 %. La figure représente la projection de la structure suivant l'axe Z.



En tenant compte de l'anisotropie thermique, le facteur d'accord a atteint la valeur de R = 11 %. La recherche des atomes d'hydrogène est en cours.

Certains résultats se dégagent déjà de cette étude. Comme Johnson l'avait prévu, le cycle du thiacyclohexane adopte la conformation chaise, le tertiobutyle étant en position équatoriale. L'atome d'oxygène lié au soufre est en position équatoriale. L'atome de chlore est en position axiale en *cis* par rapport à l'atome d'oxygène. Il est intéressant de remarquer que l'oxygène ne se trouve pas dans la position attendue par Johnson mais bien dans celle que laissaient prévoir les études par RMN. La conformation précise du cycle et la position des atomes d'hydrogène feront l'objet d'une publication ultérieure.

(*) Séance du 18 mars 1974.

(1) C. R. Johnson et D. Mc Cants, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 1109.

(2) R. S. Mc Even, G. A. Sim et C. R. Johnson, *Chem. Comm.*, 885, 1967.

(3) R. E. Cook, M. D. Glick, J. J. Rigau et C. R. Johnson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93, 1971, p. 924.

(4) S. Bory, R. Lett, B. Moreau et A. Marquet, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 1323.

(5) S. Bory, R. Lett, B. Moreau et A. Marquet, *Tetr. Lett.*, 1972, p. 4921.

(6) Laboratoire de cristallographie et de physique cristalline de Bordeaux, 351, cours de la libération, 33405 Talence.

Laboratoire de Cristallochimie,
Tour 44,
11, *quai Saint-Bernard,*
75005 *Paris.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Résonance magnétique nucléaire et stéréochimie d'alcools aziridiniques secondaires* (1). Note (*) de MM. **Henri Handel**, **Paul Baret** et **Jean-Louis Pierre**, transmise par M. Georges Champetier.

Les spectres de résonance magnétique nucléaire de dix alcools aziridiniques secondaires (dont quatre couples d'épimères) sont décrits, permettant des remarques sur la stéréochimie de ces composés.

Ce travail complète une étude stéréochimique des alcools aziridiniques primaires (3) et s'intègre également à l'étude du cours stérique de la réduction des cétones aziridiniques [(4), (5)]. Nous avons examiné les composés du tableau, qui regroupe les résultats généraux (enregistrés à 60 MHz).

A. CONFIGURATIONS. — La relation *cis* ou *trans* du groupement (—CHOH—R) et du substituant éventuel en position β sur le cycle est la même que celles des cétones correspondantes (6). La configuration relative au niveau C_3-C_4 (S* R* ou R* R*) a été établie par voie chimique (5). L'azote pyramidal est susceptible de s'inverser selon la figure 1. Les spectres des alcools **1**, **2**, **3**, **5** et **6** ne sont pas modifiés de −60 à +100°C dans $CDCl_3$. Cette observation, rapprochée des résultats décrits pour les cétones (6), indique que l'azote ne s'inverse pas, mais qu'une configuration est bloquée. Dans le cas de **1**, **2**, **3** et **5**, il s'agit de la configuration **A**, beaucoup moins contrainte. Ceci est en accord d'une part, avec la valeur du déplacement chimique de H_α, nettement plus faible lorsque ce proton est *cis* par rapport au doublet de l'azote, d'autre part, par la mise en évidence en infrarouge d'une liaison hydrogène intramoléculaire entre l'hydrogène hydroxylique et le doublet libre. Dans le cas des alcools **6**, il s'agit de la configuration **B**, moins contrainte, ce qui est en accord avec le déblindage relatif observé pour H_α, *cis* du doublet, et par l'absence de liaison hydrogène intramoléculaire. Au contraire, les spectres des alcools **4** (enregistrés dans $CDCl_3$, à 250 MHz) varient avec la température. Cette étude, effectuée en utilisant les méthodes et critères précédemment précisés [(3), (6)], a conduit aux résultats suivants :

$4_{S^*R^*}$: T_c (N—Me) = 45 ± 2°C; Δ_v (—40°C) = 17 Hz; $\Delta G_c^{\neq}$ = 17,1 kcal.mole⁻¹, % **A** = 97 ± 2 % de —40 à +20°C (soit $\Delta H^0 \simeq 0$).

$4_{R^*R^*}$: T_c (N—Me) = 65 ± 2°C; Δ_v (—40°C) = 25 Hz; $\Delta G_c^{\neq}$ = 17,7 kcal.mole⁻¹, % **A** = 97 ± 2 % de —40 à +40°C (soit $\Delta H^0 \simeq 0$).

A Fig. 1 B

Les configurations relatives des alcools du tableau sont donc entièrement caractérisées. Les conclusions générales sont les mêmes que pour les alcools primaires (3). La comparaison des alcools **4** avec l'alcool primaire homologue met en évidence les effets stériques relatifs des groupements CH_2OH, CHOH−Me et Me.

TABLEAU

Spectres RMN dans CCl_4 , 35°C : $\delta.10^6$; J (Hertz)

ALCOOL		N–R	Alk-2 (β)	H_2 (β_c)	H_2 (β_t)	H_3 (α)	H_4	R′	$^JH_3$–H_4 (Hz)
1 S* R*		0,97	—	Massif à 1,40		1,60	3,63	1,11	3,6
1 R* R*		0,97	—	Massif à 1,40		1,50	3,34	1,17	4,0
2 S* R*		0,95	—	1,60	1,36	1,92	4,63	7,3	3,3
2 R* R*		0,97	—	1,56	1,30	1,87	4,32	7,25	3,4
3 S* R*		2,32	1,24	—	1,25	1,30	3,45	1,27	8,6
4 S* R*		2,36	1,26	1,80	—	1,27	3,56	1,12	4,6
4 R* R*		2,40	1,26	1,80	—	1,27	3,24	1,12	6,5
5 S* R*		2,34	0,97	—	1,08	1,58	3,64	1,28	4,6
6 S* R*		2,48	0,86	1,0	—	1,70	3,71	1,24	9,5
6 R* R*		2,46	0,88	1,0	—	1,80	3,77	1,30	7,0

B. REMARQUES CONCERNANT LES PAIRES D'ÉPIMÈRES **1**, **2**, **4** ET **6**. — On observe de façon générale, pour les alcools de configuration **A** :

$$\delta_{H_\alpha}(S^* R^*) \geqslant \delta_{H_\alpha}(R^* R^*) \quad \text{et} \quad \delta_{H_4}(S^* R^*) > \delta_{H_4}(R^* R^*);$$

le contraire est observé pour **6** de configuration **B**. Il est intéressant de noter que, pour les couples d'épimères **1** et **2**, on observe, pour le proton H_4, une différence de δ entre le composé S* R* et le composé R* R* très proche de la différence mesurée entre les protons

diastéréotopiques de l'alcool primaire homologue (**1** : 0,29.10^6; **2** : 0,31.10^6; N-tertiobutyl hydroxyméthyl-2 aziridine : 0,24.10^6). Il en est de même si on compare les alcools **4** à leur homologue primaire.

C. Isomérie de rotation autour de C_3-C_4, couplage $J_{H_3-H_4}$ (*fig.* 2). — La remarque précédente implique, dans le cas de **1**, **2** et **4**, une répartition conformationnelle autour de C_3-C_4 du même type pour les alcools S* R*, R* R* et l'alcool primaire correspondant, soit, compte tenu des études faites pour l'alcool primaire ([3]), (*c*) minoritaire ($\sim$ 20 %).

D'une façon générale, pour les alcools S* R*, une augmentation de $J_{H_3-H_4}$ implique une population accrue pour (*c*); l'isomère de rotation (*c*) devient donc majoritaire dans les cas de **3** et **6**, précisément non chélatés (étude infrarouge) et pour lesquels le méthyle-2 ou le N-méthyle, *cis*, apportent une forte contrainte dans (*a*) et (*b*). Pour les alcools R* R*, une augmentation de $J_{H_3-H_4}$ implique une population accrue pour (*b*) qui est certainement majoritaire dans le cas de **6**, dans lequel le N-méthyle, *cis*, défavorise surtout (*a*) et (*c*). Le cas de $\mathbf{5}_{S^*R^*}$ est particulier : (*b*) est exclu par l'interaction (Me—*t*-Bu), (*a*) et (*c*) sont également défavorisés stériquement. Aussi, il est vraisemblable que, pour ce terme, un isomère gauche constitue le meilleur compromis énergétique, justifiant que le couplage observé soit inférieur à celui de $\mathbf{3}_{S^*R^*}$ qui est essentiellement sous la forme (*c*).

Alcool S*R* :

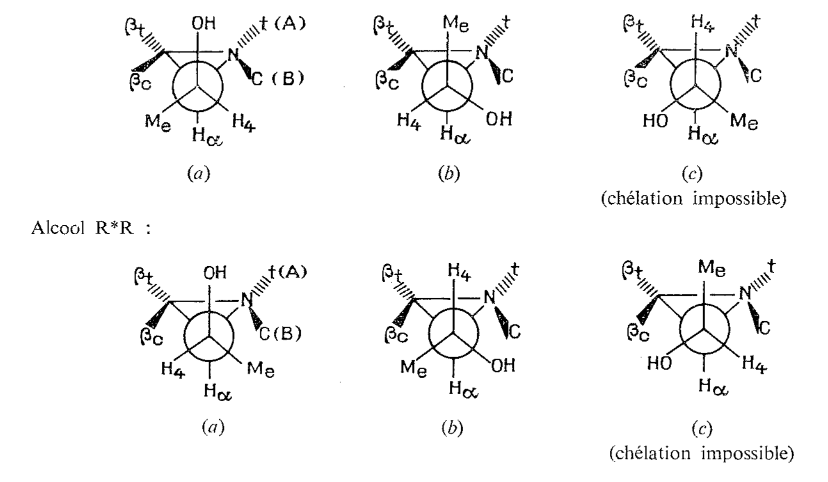


Fig. 2. — Isomérie de rotation autour de la liaison C_3—C_4.

(*) Séance du 5 août 1974.

(1) *Stéréochimie en série aziridine*, VIII. Partie VII : référence (2). Partie VI : référence (3).

(2) R. Barlet, P. Baret, H. Handel et J. L. Pierre, *Spectrochim. Acta*, (sous presse).

(3) P. Baret, H. Handel et J. L. Pierre, *Org. Magnet. Res.*, 6, 1974, p. 35.

(4) J. L. Pierre, H. Handel et P. Baret, *Chem. Comm.*, 1972, p. 551.

(5) J. L. Pierre, H. Handel et P. Baret, *Tetrahedron* (sous presse).

(6) P. Handel, P. Baret et J. L. Pierre, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 511.

Laboratoire de Chimie organique,
Université scientifique et médicale de Grenoble,
B. P. n° 53, 38041 *Grenoble-Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la configuration et la conformation de tétrahydropyrones-4.*

Note (*) de Mme **Suzanne Gelin** et M. **Robert Henry**, transmise par M. Georges Champetier.

La synthèse de diverses tétrahydropyrones substituées en 2 et 6 dont certaines par un groupe *t*-Bu a été effectuée. Les déplacements chimiques en RMN des groupes méthyle permettent d'attribuer la position axiale ou équatoriale à ces groupements.

Dans les cyclohexanones en conformation figée, l'attribution axiale ou équatoriale de groupe méthyle a été effectuée par effet de solvant; dans les tétrahydropyrones-4 substituées en 2 et 6, cet effet est très faible et ne peut pas être utilisé ([1]). Pour résoudre ce problème, nous avons synthétisé un certain nombre de tétrahydropyrones-4 par oxydation de tétrahydropyrannols-4 [([2]), ([3]), ([4])] (tableau I).

TABLEAU I

Déplacements chimiques des protons des groupes méthyle de tétrahydropyrones-4.
(*Solvant* CCl_4) (*c/s*)

	R^1	R^2	R^3	R^4
1..........................	Me 76 d	H	H	H
2..........................	Me 76 d	Me 76 d	H	H
3..........................	Me 73 d	H	Me 73 d	H
4..........................	Me 72 s	H	H	Me 72 s
5..........................	Me 76 d	Me 78 s	H	Me 69 s
6..........................	Me 75 s	Me 75 s	Me 75 s	Me 75 s
7..........................	*t*-Bu	H	H	Me 67 s
8..........................	*t*-Bu	Me 76 d	H	Me 66 s
9..........................	*t*-Bu	Me 77 d	H	H
10..........................	*t*-Bu	Me 79 s	Me 69 s	H

La présence du groupe *t*-Bu dans les composés **7**, **8**, **9**, **10** dont la préférence conformationnelle en série cyclohexanique est bien connue, permet de déterminer les déplacements chimiques des groupes méthyle axiaux ou équatoriaux dans ces molécules. Chaque fois qu'il y a un groupe méthyle axial jumelé avec un groupe *t*-Bu (**7** et **8**) en C_2 il résonne à 66-67 c/s; le groupe méthyle équatorial résonne à 76 c/s dans **8** en conformation bloquée.

Le même déplacement se retrouve dans les composés **1**, **2**, **5**, **9**. Pour un groupe gem diméthyle (l'un axial, l'autre équatorial) les déplacements sont respectivement 69 et 78-79 c/s. Dans les composés en interconversion rapide **3**, **4**, **6**, le déplacement chimique est la moyenne des déplacements d'un méthyle axial et d'un méthyle équatorial 72-73 c/s dans **3** et **4** et 75 dans **6**.

Comme en série cyclohexanique ([5]) le signal d'un méthyle axial est plus large que celui d'un méthyle équatorial. La largeur à mi-hauteur de ces signaux pour **5** et **10** est donnée dans le tableau II, ce qui confirme les attributions précédentes.

TABLEAU II

Largeur à mi-hauteur de signaux des méthyles

Composé	Me axial		Me équatorial	
	δ	$\Delta W^{1/2}$	δ	$\Delta W^{1/2}$
5 (*).........	114	2,2	130	1,8
10...........	69	1,9	79	1,5

(*) Spectre tracé à 100 Mc.

Les spectres RMN ont été pris avec des solutions à 10 % dans CCl_4 sur un spectrographe « Varian » A 60; les déplacements chimiques sont donnés en c/s ± 1 (référence interne TMS).

Cette étude montre qu'en série tétrahydropyrannique un méthyle axial résonne à un champ plus fort qu'un méthyle équatorial. La différence de $0{,}17.10^{-6}$ est voisine de celle observée en série cyclohexanique sans qu'il nous soit possible de nous prononcer sur des déformations de cycle.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — Le composé **6** est préparé selon ([6]); **2** selon ([8]). Les autres tétrahydropyrones-4 ont été obtenues par oxydation des tétrahydropyrannols-4 correspondants par le mélange sulfochromique en milieu hétérogène procédé B selon Brown ([7]). Les rendements sont de 60 % environ. Les analyses sont correctes.

(**1**) *Méthyl*-2 *tétrahydropyrone*-4. — n_D^{20} 1,4470; [Litt. ([10])]; RMN (CCl_4, δ 10^6/TMS) : 1,26 (3 H, d); 1,9 à 2,8 (4 H, m); 3,35 à 4,4 (3 H, m).

(**3**) *Diméthyl*-2, *t* 6 *tétrahydropyrone*-4. — n_D^{25} 1,4419; RMN (CCl_4, δ.10^6/TMS : 1,21 (6 H, d); 1,9 à 2,7 (4 H, m); 4 à 4,6 (2 H, m, les couplages avec les protons des méthylènes voisins sont 5,2 et 6,8 Hz ce qui montre un équilibre conformationnel rapide).

(**4**) *Diméthyl*-2.2 *tétrahydropyrone*-4. — n_D^{20} 1,4450; [Litt. ([11])];
RMN (CCl_4, δ 10^6/TMS) : 1,20 (6 H, s); 2,26 (2 H, s); 2,30 (2 H, t); 3,90 (2 H, t).

(**5**) *Triméthyl*-2.2.6 *tétrahydropyrone*-4. — n_D^{20} 1,4435; [Litt. ([9])] RMN : [réf. ([1])].

(**7**) *t-butyl*-2 *méthyl*-2 *tétrahydropyrone*-4. — n_D^{20} 1,4629; RMN (CCl_4, δ 10^6/TMS) : 0,96 (9 H, s); 1,10 (3 H, s); 1,9 à 2,8 (4 H, m); 3,6 à 4,2 (2 H, m).

(**8**) *t-butyl*-2 *diméthyl-t* 6, *c* 2 *tétrahydropyrone*-4. — n_D^{23} 1,4518;
RMN (CCl_4, δ 10^6/TMS) : 0,96 (9 H, s); 1,10 (3 H, s); 1,25 (3 H, d); 1,7 à 2,6 (4 H, m); 3,65 à 4,2 (1 H, m).

(9) *Méthyl-2 t-butyl-c 6 tétrahydropyrone-4.* — n_D^{23} 1,4416; RMN (CCl_4, $\delta.10^6$/TMS) : 0,90 (9 H, s); 1,30 (3 H, d); 2,05 à 2,45 (4 H, m); 3,05 à 3,35 (1 H, 2 d); 3,40 à 3,90 (1 H, m).

(10) *Diméthyl-2.2 t-butyl-6 tétrahydropyrone-4.* — n_D^{20} 1,4405; RMN (CCl_4, δ 10^6/TMS) : 0,90 (9 H, s); 1,13 (3 H, s); 1,30 (3 H, s); 2 à 2,3 (4 H, m); 3,38 à 3,65 (1 H, 2 d).

(*) Séance du 12 août 1974.

(1) M. Fetizon, J. Gore, P. Laszlo et B. Waegell, *J. Org. Chem.*, 31, 1966, p. 4047.
(2) S. Gelin et R. Henry, *Bull. Soc. chim. Fr.* (à paraître).
(3) S. Gelin, R. Gelin et R. Henry, *Bull. Soc. chim. Fr.* (à paraître).
(4) R. Gelin, R. Henry et S. Gelin, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 254.
(5) M. J. T. Robinson, *Tetrahedron Letters*, 1965, p. 1685.
(6) E. E. Connoly, *J. Chem. Soc.*, 1944, p. 338.
(7) H. C. Brown, C. P. Gaig et Kwang Ting Liu, *J. Org. Chem.*, 36, 1971, p. 387.
(8) C. Eskenazi, H. Sliwa et P. Maitte, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 2951.
(9) J. Colonge et A. Varagnat, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 2499 et références citées.
(10) E. Hanschke, *Chem. Ber.*, 88, 1955, p. 1053.
(11) E. M. Kosower et T. S. Sorensen, *J. Org. Chem.*, 28, 1963, p. 687.

Département de Chimie organique,
Laboratoire de Chimie organique,
Institut National des Sciences appliquées,
20, *avenue Albert-Einstein,*
69621 *Villeurbanne.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation des pyrophtalones* N-*substituées par condensation oxydative des sels de pyridinium avec l'indanedione*-1.3. Note (*) de MM. **Jean Amiel**, **Jean Ploquin**, **Louis Sparfel**, **Guillaume Le Baut** et **Robert Floc'h**, transmise par M. Georges Champetier.

La condensation oxydative des halogénures de pyridinium sur l'indanedione-1.3 conduit aux γ-pyrophtalones N-substituées, cependant les rendements sont en général plus faibles que ceux fournis par l'alkylation directe ou par condensation des méthyl-pyridines sur les phtalates d'alkyle.

Nous avons précédemment décrit [(1), (2)] deux modes d'accès aux dérivés N-substitués des (pyridyl-4)-2 indanediones-1.3 ou γ-pyrophtalones : l'action des halogénures d'alkyle conduit dans le cas général à une introduction sur l'azote (méthode A), la condensation des phtalates d'alkyle avec les méthylpyridines permet d'isoler des dérivés N-substitués à la suite de la migration intermoléculaire d'un fragment alkyle (méthode B). Désirant confirmer la structure des produits obtenus par ces deux méthodes, nous avons été amenés à envisager un schéma de synthèse partant de corps intermédiaires possédant déjà un substituant sur l'azote pyridique pour obtenir

X, Y, Z = H, CH_3

On pouvait envisager de condenser une N-alkyl-pyridone-4 sur l'indane-dione-1.3. Mais en fait ces pyridones se révèlent indifférentes vis-à-vis des méthylcétones et cétones méthyléniques (3). L'existence de formes canoniques ionisées y diminue en effet fortement l'électrophilie du carbone-4.

Claisen et Haase avaient, déjà en 1903, indiqué que des composés à groupe méthylène réactif pouvaient se fixer sur les sels de N-acyl-pyridinium (4). Doering et Mc Even mirent en évidence que la forme énolique tautomère de la cétone se fixait en position γ du sel de pyridinium (5). A la suite des travaux de Burton et Kaplan en 1954 (6), Kröhnke, Ellegast et Bertram découvrirent fortuitement une voie d'accès aux céto-alkylidène-4 yl-dihydro-1.4

$Br^{\ominus}$ —— Ar—NO ; $OH^{\ominus}$, $CH_3-CO-CH_3$ ——→ [ ] [$\overset{\ominus}{C}H_2-CO-CH_3$] —— −2H ——→ $CH-CO-CH_3$

pyridines ([3]). La condensation des sels de pyridinium avec la nitroso-4 diméthylaniline conduit d'une manière générale à des N-oxydes d'imine avec libération de pyridine. L'emploi d'acétone comme solvant réactionnel entraîne la formation d'un composé d'addition du type pyridinium-acétone. Par déshydrogénation, ce produit d'addition se transforme en cétonylidène-4 yl-dihydro-1.4 pyridine.

APPLICATION A L'INDANEDIONE-1.3. — Nous avons appliqué cette réaction de condensation oxydative à une β-dicétone cyclique : l'indanedione-1.3. La réaction est généralement réalisée en solution alcaline hydroalcoolique 0,5 N environ. De nombreux agents de déshydrogénation ont été utilisés par Kröhnke et ses collaborateurs : le permanganate de potassium dans la pyridine, la *p*-benzoquinone dans le benzène, le nitrosodisulfonate de potassium dans l'eau, la nitroso-4 diméthylaniline. Mais c'est la simple agitation en milieu alcalin aéré qui a donné les meilleurs résultats. Le rendement ne dépasse jamais 50 %. Il tombe à 1,5 % avec le bromure de (dichloro-2.6 benzyl)-1 β-picolinium. Le chauffage même modéré accélère la formation de polymères rougeâtres. Il est à noter que contrairement aux cétones méthyléniques, les dérivés insaturés comme l'indène réagissent avec ces mêmes ammoniums quaternaires (α-picolinium ou α-lutidinium) avec des rendements de 36 à 37 % ([7]).

Les ammoniums quaternaires servant d'intermédiaires ont été préparés par chauffage du dérivé pyridique et du bromure d' (ar)-alkyle dans l'acétone ou l'acétonitrile. Les (aralkyl-1 dihydro-1.4 pyridylidène-4 yl)-2 indanediones-1.3 obtenues par condensation oxydative de ces ammoniums quaternaires avec l'indane-dione-1.3 (méthode C) possèdent des constantes physiques identiques à celles des dérivés préparés par les méthodes A ou (et) B. Le tableau précise les rendements obtenus avec ces trois méthodes. L'indanone-1 apparaît nettement moins réactive avec le bromure de (dichloro-2.6 benzyl)-1 pyridinium : le meilleur rendement obtenu n'est en effet que de 3,1 %.

STRUCTURE DE CES γ-PYROPHTALONES. — Boyd et coll. ([7]) ont contesté la structure des dihydro-1.4 pyridines obtenues par Kröhnke en précisant que l'orientation de l'addition pouvait également se produire sur le carbone 2 du sel de pyridinium. Il est certes exact que l'addition des chlorures de benzoyl-pyridinium sur des cétones énolisables conduit à la formation de benzoates d'énol ([5]). Ceux-ci se formeraient par fixation sur le groupement benzoyle à partir de la position 2. Un mécanisme circulaire concerté à six centres permet d'interpréter cette migration. Mais rien n'empêche *a priori* d'envisager un mécanisme de migration intermoléculaire à partir du carbone-4 et par ailleurs il convient de préciser que les isomères 2 n'ont pas été isolés par Doering et Mc Even.

De plus, il apparaît que les dihydro-1.2 pyridines ne se forment que lorsque la position 4 est occupée et leur présence n'est souvent détectée que par spectrophotométrie ([7]). L'approche du carbone 2 par des nucléophiles assez volumineux est plus difficile que celle du carbone-4. Des travaux plus récents réalisés par Sheinkman et coll., il ressort que le cation pyridinium est un système aromatique original avec une charge délocalisée et que la position 4 y possède une plus grande réactivité [([8]), ([9])].

Bien que l'oxydation nitrique ait été utilisée pour déterminer la structure d'alkylidényl-dihydropyridines [([10]), ([11])] par identification des pyridones formées, nous avons préféré utiliser ici des méthodes spectrales.

Dans le domaine ultraviolet-visible ([12]), la plus grande symétrie des γ-pyrophtalones N-substituées par rapport aux isomères α se traduit par l'existence d'un *effet bathochrome et hyperchrome* surtout net pour la bande de plus grande longueur d'onde qui passe de 400

TABLEAU

N°	R'	R	Formule brute poids moléculaire	Méthode	Rdt %	F°C* solvant	Analyse élémentaire	% théor.	trouv.
1	H	$CH_2-CH_2-OCH_3$	$C_{17}H_{15}NO_3$ 281,30	A B C	71,1 28,3 21	245	C H N O	72,58 5,37 4,81 17,20	72,39 5,41 4,93
2	H	CH_2-(2,6-dichlorophényl)	$C_{21}H_{13}NO_2Cl_2$ 382,24	A C	84,2 42	333 acide acétique	C H N O Cl	65,98 3,43 3,66 8,37 18,55	66,13 3,48 3,58
3	H	$CH_2-CH_2-C_6H_5$	$C_{22}H_{17}NO_2$ 327,36	A C	59 7,03	318 acide acétique	C H N O	80,71 5,23 4,28 9,78	80,43 5,28 4,23
4	CH_3	CH_2-CH_3	$C_{17}H_{15}NO_2$ 265,30	B C	7,01 28,3	232 éthanol	C H N O	76,96 5,70 5,28 12,06	76,84 5,64 5,30
5	CH_3	CH_2-(2,6-dichlorophényl)	$C_{22}H_{15}NO_2Cl_2$ 396,27	A C	64,7 1,5	220 éthanol	C H N O Cl	66,68 3,82 3,54 8,08 18,08	66,57 3,91 3,49
6	2-[1-(2,6-dichlorobenzyl)-4-pyridylidène]-indan-1-one (C=O, CH_2; N—CH_2-$C_6H_3Cl_2$)			$C_{21}H_{15}NO_2Cl_2$ 384,25	C	3,1	259 acide acétique	C H N O Cl	65,64 3,93 3,65 8,33 18,45	65,38 3,91 3,61

Ammoniums quaternaires, rendement, F°C (solvant) : **1**, 53,7 %, 130° (éthanol); **2**, 97 %, 230° (éthanol) litt ([3]) 216-217°; **3**, 40,1 %, 140° (acétone isopropanol) litt ([3]) 138°; **4**, 71 %, 148° (acétone-isopropanol); **5**, 90 %, 193°, litt ([3]) 183-184°. *F°C sur banc ou platine de Kofler.

à 410 nm environ avec un ε maximal doublant d'intensité : ~23 000 à 60 000. La participation d'une forme canonique dipolaire en résonance avec la structure (dihydro-1.4 pyridylène-4 yl)-2 indanedione-1.3 ou (dihydro-1.4 pyridylidène-4 yl)-1 indène-2, avait déjà été soulignée par Kröhnke et Boyd. L'existence d'une *solvatochromie négative* très nette conduit à confirmer l'importance d'une *structure bétaïnique* pour ces γ-pyrophtalones N-substituées.

Les spectres infra-rouges présentent en général trois bandes correspondant aux vibrations de valence du carbonyle, dans la région 1 700-1 600 cm^{-1}, leur position aussi basse s'expliquant par la polarisation des liaisons dans une structure bétaïnique. Pour les α et les γ-pyrophtalones, les spectres montrent trois bandes principales sensibles aux effets de solvants. L'existence de ce schéma peut s'expliquer par le couplage vibrationnel des carbonyles accompagné d'une résonance de Fermi sur les vibrations antisymétriques. La différence importante entre les α et γ-pyrophtalones substituées réside dans la position plus élevée (10 cm^{-1}) de la vibration symétrique mettant en évidence un couplage plus facile dans ce cas. Les spectres de RMN de ces dérivés sont surtout caractérisés par le net déplacement des protons β du noyau dihydropyridique vers les champs faibles ($\sim 8{,}5.10^{-6}$) traduisant l'existence d'une charge positive sur l'hétérocycle.

(*) Séance du 26 août 1974.

(1) J. Ploquin, L. Spareel, G. Le Baut, L. Welin, J. Y. Petit et N. Henry, *Chim. Thér.*, 8, 1973, p. 350.

(2) G. Le Baut, L. Sparfel, J. Ploquin, J. Y. Petit, L. Welin et N. Henry, *Bull. Soc. Pharm. Ouest*, 15, 1973, p. 43.

(3) F. Kröhnke, K. Ellegast et E. Bertram, *Ann.*, 600, 1956, p. 176.

(4) L. Claisen et E. Haase, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 36, 1903, p. 3674.

(5) W. von E. Doering et W. E. Mc Ewen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 2104.

(6) R. M. Burton et N. D. Kaplan, *J. Biol. Chem.*, 206, 1954, p. 283.

(7) G. V. Boyd, A. W. Ellis et M. D. Harms, *J. Chem. Soc.*, 1970, p. 800.

(8) Sheinkman, Kapkan, Gacs, Titou, Kost et Baranov, Dan, *S. S. R.*, 193, 1970, p. 366.

(9) Konomenko, Kashtanova, Sheinkman et Baranov, *Reake, Sposobn, Org. Soedni, espon. S. S. R.*, S. S. S. R., 8, 1972, p. 185.

(10) R. Khun et F. Bär, *Ann.*, 516, 1935, p. 155.

(11) D. N. Kursanov et N. K. Baranetskaya, *Isvest. Akad. Nauk. S. S. S. R., Otdel. Khim. Nauk.*, 1961, p. 1703.

(12) J. Amiel, J. Ploquin, L. Spareel, G. Le Baut et R. Floc'h, *Spectres électroniques et structure des pyrophtalones* (à paraître dans le *Bulletin de la Société chimique de France*).

J. A. :
Laboratoire de Chimie des Solides,
4, *place Jussieu,*
75230 *Paris-Cedex* 05;

Laboratoire de Pharmacie chimique,
U. E. R. des Sciences pharmaceutiques,
1, *rue Gaston-Veil,*
44000 *Nantes.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouvelle méthode de passage des chlorures d'acides dérivés du phosphore tri et tétracoordiné aux acides correspondants.* Note (*) de MM. **Nguyen Thanh Thuong** et **Pierre Chabrier** présentée par M. Henri Normant.

Les auteurs montrent que les chlorures d'acides dérivés du phosphore tri et tétracoordiné traités en milieu anhydre par un alcool benzylique secondaire conduisent à l'acide correspondant avec formation de chlorure de benzyle substitué; la réaction s'effectue avec de bons rendements et paraît générale.

L'hydrolyse ménagée des halogénures d'acides (I) et (II) en absence ou en présence d'alcalis permet de préparer les acides (III) et (IV) ou leurs sels (1). Cette méthode couramment utilisée nécessite souvent des séparations parfois laborieuses et elle est mal adaptée à la synthèse des composés sensibles à l'hydrolyse.

(I) $(A)_{3-n}P(=O)Cl_n$ (II) $(A)_{3-n}PCl_n$

(III) $(A)_{3-n}P(=O)(OH)_n$ (IV) $(A)_{3-n}P(=O)(OH)_{n-1}H$

$n = 1$ ou 2; A = R—, Ar—, RO—, ArO—.

En vue de contourner cet inconvénient, T. Mukaiyama (2) prépare l'acide diéthylphosphorique par l'action de la benzaldoxime sur le diéthylchlorophosphate; de même J. A. Cade (3) obtient le dioxo-2.4-hydro-2-benzo-dioxaphosphorinanne-1.3.2 à partir du chloro-2-oxo-4-benzo-dioxaphosphorinanne-1.3.2 et l'acide acétique. Cependant ces réactions produisent respectivement à côté des composés cherchés, l'acide chlorhydrique et le chlorure d'acétyle.

L'emploi de l'alcool tertiobutylique par H. A. C. Montgomery (4) puis par T. Mukaiyama (2) pour préparer le dicyclohexylphosphate et l'acide diéthylphosphorique à partir des chlorures d'acides correspondants, constitue une méthode intéressante car le chlorure de tertiobutyle formé est neutre et peu réactif. Cette méthode conduit cependant à de mauvais rendements et n'a pas été généralisée à notre connaissance.

A la suite des travaux de W. Gerrard [(5)-(6)] qui ont montré que l'α-méthylbenzylalcool réagit avec l'oxychlorure de phosphore en absence ou en présence de pyridine pour donner l'α-chloroéthylbenzène, nous avons pensé que les alcools benzyliques secondaires (V) pourraient être utilisés pour transformer les halogénures d'acides (I) et (II) en acides (III) et (IV) correspondants.

En effet, si l'on fait réagir un léger excès d'alcool benzylique secondaire (V) tel que l'α-méthylbenzylalcool, le *p*, α-diméthylbenzylalcool avec les halogénures d'acides dérivés du phosphore tétra et tricoordiné (I et II) dans un solvant organique inerte (benzène, cyclohexane) on obtient avec de bons rendements les acides (III) et (IV) et le composés chloré (VI).

TABLEAU

Essai	Chlorures d'acides I et II	Durée et temp. réac. (α)	Produits obtenus III et IV	F°c	Rdt %	RMN (H) (β) δ (10^{-6}) J (Hz)
1	$Br_3C-CH_2OPCl_2$	1h à 20°	$Br_3C-CH_2OP(O)(H)ONH_4$	201 :	76	D_2O CH_2 (d) δ = 4,66 J = 8,1 P-H (d) δ (1,58 et 12,68) J = 660
2	$C_6H_{11}-OPCl_2$	2h à 35°	$C_6H_{11}-OP(O)(H)ONH_4$	202	68	D_2O P-H (d) δ (∼1,5 et 12,08) J = 635
3	$C_6H_5-OPCl_2$	6h à 20°	$C_6H_5-O-P(O)(H)ONH_4$	127	70	D_2O P-H (d) (1,5 et 12,6) J = 660
4	s Bu-C_6H_4-$OPCl_2$	1h à 20°	s Bu-C_6H_4-$OP(O)(H)ONH_4$	174	73	D_2O P-H (d) (∼ 1,5 et 12,5)
5	Cl CH_2 P(O) Cl_2	1j à 20°	Cl CH_2 P(O) $(OH)_2$	88	95	$CDCl_3$ CH_2 (d) δ = 3,57 J = 10
6	$C_6H_5-P(O)Cl_2$	1j à 20°	$C_6H_5-P(O)(OH)_2$	160	96	
7	$C_6H_5-OP(O)Cl_2$	1j à 40°	$C_6H_5-OP(O)(OH)_2$	97	72	
8	$O_2N-C_6H_4-OP(O)Cl_2$	1j à 40°	$O_2N-C_6H_4-OP(O)(OH)_2$	155	96	
9	s Bu-C_6H_4-$OP(O)Cl_2$	"	s Bu-C_6H_4-$OP(O)(OH)_2$	112	78	
10	$(C_2H_5O)_2$ P(O) Cl	1h à 76°	$(C_2H_5O)_2$ P(O) OH	Eb0,05 110	60	$CDCl_3$ CH_3 (t) δ = 1,3 CH_2 (m) δ = 4,02
11	$(CH_2O)_2$>P(O) Cl	1h à 20°	$(CH_2O)_2$>P (O) OH	∼102	90	$(CD_3)_2SO$ CH_2 (d) δ = 4,27 J = 10,6
12	[Cl,Cl,Cl-C_6H-O]-CH_2-[O-C_6H-Cl,Cl,Cl] >P(O)Cl	3j à 20°	[Cl,Cl,Cl-C_6H-O]-CH_2-[O-C_6H-Cl,Cl,Cl] >P(O)OH	*340	90	$(CD_3)_2SO$ CH_2 (s) δ = 4,6 CH (s) δ = 7,6

α Le benzène a été utilisé comme solvant sauf pour l'essai n° 10 où il est remplacé par le tétrachlorure de carbone.

β Déplacement chimique de quelques groupements caractéristiques : d, doublet; m, multiplet; s, singulet; t, triplet. * : sublime vers.

$$\underset{\text{(I)}}{(A)_{3-n}\underset{\underset{O}{\|}}{P}Cl_n} + n\,\underset{\text{(V)}}{Ar-\underset{\underset{R}{|}}{CH}-OH} \xrightarrow{(a)} \underset{\text{(III)}}{(A)_{3-n}\underset{\underset{O}{\|}}{P}(OH)_n} + n\,\underset{\text{(VI)}}{Ar\underset{\underset{R}{|}}{CH}Cl}$$

$$\underset{\text{(II)}}{(A)_{3-n}PCl_n} + n\,Ar-\underset{\underset{R}{|}}{CH}-OH \xrightarrow{(b)} \left|(A)_{3-n}P(OH)_n\right| + n\,Ar-\underset{\underset{R}{|}}{CH}Cl$$

$$\left|(A)_{3-n}P(OH)_n\right| \downarrow \quad \underset{\text{(IV)}}{(A)_{3-n}\underset{\underset{O}{\|}}{P}\begin{matrix}\diagup (OH)_{n-1}\\ \diagdown H\end{matrix}}$$

La fin de la réaction peut être facilement détectée par l'absence de précipité que donne le milieu réactionnel avec le nitrate d'argent. Les acides formés (III et IV) peuvent être isolés par simple filtration lorsqu'ils sont solides et peu solubles dans le solvant utilisé (essais n° 5 à 9, 11 et 12). Dans le cas contraire, on les isole soit par distillation (essai n° 10) soit sous forme de sel de bases organiques ou minérales en ajoutant au milieu réactionnel la base choisie (essais n° 1 à 4). Le tableau suivant présente les résultats obtenus.

L'examen de ces résultats montre que la réaction de déshalogénation par les alcools benzyliques secondaires est beaucoup plus rapide pour les chlorures d'acides dérivés du phosphore tricoordiné (II) (réaction *b*), que pour les halogénures d'acides dérivés du phosphore tétracoordiné (I) (réaction *a*); exception faite pour le chloro-2 oxo-2-dioxaphospholanne-1.3.2 (essai n° 11).

Cette méthode semble être assez générale et simple. Son originalité consiste à transformer souvent quantitativement les chlorures d'acides dérivés du phosphore tri et tétracoordiné en acides correspondants et en halogénure de benzyle substitué (VI) neutre, peu réactif et soluble dans les solvants, permettant ainsi une séparation aisée.

(*) Séance du 20 mai 1974.

(1) Houben-Weyl, XII, 1 et 2.
(2) T. Mukaiyama, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 34, 1961, p. 812-813.
(3) J. A. Cade et W. Gerrard, *J. Chem. Soc.*, 1960, p. 1249.
(4) H. A. C. Montgomery et J. H. Turnbull, *J. Chem. Soc.*, 1958-1963.
(5) W. Gerrard, *J. Chem. Soc.*, 1944, p. 85.
(6) W. Gerrard, *J. Chem. Soc.*, 1945, p. 106.

Laboratoire de Chimie organique
du Phosphore-S. A. B.,
Centre Marcel Delépine,
C. N. R. S.,
45045 *Orléans-Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactions de transposition de quelques oxa*-1 *spiro* [2.3] *hexanes*. Note (*) de Mme **Marie-Louise Leriverend**, présentée par M. Henri Normant.

En présence d'éthérate de trifluorure de bore l'oxa-1 spiro [2.3] hexane conduit au cyclobutane-carboxaldéhyde, mais la présence de substituants sur le cycle cyclobutanique modifie considérablement le cours de la réaction.

La transposition d'époxydes disubstitués du type **1** en présence d'un catalyseur acide A constitue une utile méthode de préparation des aldéhydes isomères **2** ([1]).

$$R^1R^2C(-O-)CH_2 \ (\mathbf{1}) \xrightarrow{+A} \left[R^1R^2C(-O^+(A^-)-)CH_2 \longrightarrow R^1R^2\overset{+}{C}-CH(H)-O-A^- \right] \xrightarrow{-A} R^1R^2CH-CHO \ (\mathbf{2})$$

Les catalyseurs les plus usités sont le trifluorure de bore dans l'éther ou le benzène, ou le bromure de magnésium dans un éther ([2]).

Dans le but de préparer des cyclobutanecarboxaldéhydes, nous avons été amenée à étudier le comportement de quelques oxa-1 spiro [2.3] hexanes **3** en présence d'éthérate de trifluorure de bore.

3 (oxa-1 spiro [2.3] hexane numéroté O 1, C 2, C 3, C 4 portant R, R ; C 5 portant R', R' ; C 6)

3 { a: R = R' = H ; b: R = CH_3, R' = H ; c: R = H, R' = CH_3 }

Demjanow ([3]), étudiant l'action de $ZnCl_2$ anhydre et sans solvant sur l'*oxa*-1 *spiro* [2.3] *hexane* **3** *a* (époxyde du méthylène cyclobutane), avait normalement obtenu le *cyclobutanecarboxaldéhyde*. Reprenant cette expérience avec le trifluorure de bore dans l'éther, nous avons effectivement constaté l'obtention de cet aldéhyde.

Par contre il n'en va pas de même lorsque le cycle cyclobutanique est gem-diméthylé en position 4, ou même 5; des transpositions mettant en jeu le squelette carboné sont alors préférées à la simple migration d'un atome d'hydrogène.

Ainsi, à partir du *diméthyl*-4,4 *oxa*-1 *spiro* [2.3] *hexane* **3** *b* (provenant de l'« épiméthylénation » de la diméthyl-2,2 cyclobutanone par le méthylure de diméthyl oxo sulfonium), on obtient par traitement par BF_3 dans l'éther (0°C, 15 mn), puis reprise par l'eau, 80 % de l'*hydroxyméthyl*-1 *isopropényl*-1 *cyclopropane* **7**, et 20 % de l'*isopropylidène*-3 *tétrahydrofuranne* **8** (*voir* schémas), produits tous deux non encore décrits, qui ont été séparés par chromatographie en phase gazeuse et caractérisés comme suit.

La structure de l'*hydroxyméthyl*-1 *isopropényl*-1 *cyclopropane* **7** a été établie au moyen de son spectre de RMN : $\delta = 0{,}56.10^{-6}$, un pic pour les quatre protons cyclopropaniques; $\delta = 1{,}76.10^{-6}$, doublet (J = 1,5 Hz) pour le méthyle attaché à la double liaison;

$\delta = 2{,}56.10^{-6}$, singulet pour le méthylène porteur de l'hydroxyle et $\delta = 4{,}85.10^{-6}$, un pic pour les deux protons vinyliques, cependant que le spectre infrarouge présente des bandes à 3 400 (alcool), 1 630 (C=C), 3 072 (C—H), 1 020 (C—C) et 880 cm^{-1} (méthylène).

L'*isopropylidène*-3 *tétrahydrofuranne* **8** a été caractérisé par son spectre infrarouge comportant deux fortes bandes éther à 1 040 et 1 060 cm^{-1} et par son spectre de R. M. N. qui présente : δ entre 1,5 et $1{,}72.10^{-6}$ massif complexe pour les six protons des méthyles attachés à la double liaison, $\delta = 2{,}05.10^{-6}$ pour les deux protons du méthylène en position 4; $\delta = 3{,}78$, triplet (J = 7 Hz) pour le méthylène en 5, $\delta = 4{,}96.10^{-6}$, multiplet pour le méthylène en 2. Comme les signaux des méthyles sont compliqués, il nous a semblé utile pour confirmer la structure proposée d'hydrogéner **8** sur charbon palladié en l'isopropyl-3 tétrahydrofuranne **9** dont le spectre de RMN présente deux doublets (J = 5 Hz) pour les méthyles, à 0,9 et $0{,}96.10^{-6}$ (ce qui est compatible avec l'existence du carbone asymétrique en position 3).

Soumettant maintenant dans les mêmes conditions, à l'action de l'éthérate de trifluorure de bore, le *diméthyl*-5,5 *oxa*-1 *spiro* [2.3] *hexane* **3 *c*** (provenant de l'époxydation du diméthyl-1,1 méthylène-3 cyclobutane), nous obtenons uniquement le *diméthyl*-2,2 *méthylène*-4 *tétrahydrofuranne* **14**, également non décrit, dont le spectre infrarouge présente des bandes à 3 070 (C—H), 1 650 (C=C), 1 765 et 870 cm^{-1} caractéristiques du groupe $>C=CH_2$, et à 1 030 cm^{-1} (C—O—C), et dont le spectre de RMN comporte : $\delta = 1{,}18.10^{-6}$, singulet pour les six protons des méthyles, $\delta = 2{,}35.10^{-6}$, multiplet

pour les deux protons du méthylène en position 3, $\delta = 4{,}27.10^{-6}$, multiplet pour le méthylène en α de l'oxygène et $4{,}90.10^{-6}$, multiplet pour les deux protons vinyliques.

On sait que l'ouverture des époxydes en milieu acide a normalement lieu du côté le plus substitué, et le cation cyclobutyle ainsi formé dans notre cas permet d'expliquer les transpositions observées, ce cation pouvant en effet s'isomériser (si l'on raisonne avec des ions « classiques ») en cations cyclopropylméthyle et homoallyle.

Ainsi, partant de l'oxiranne **3** *b*, il se forme l'ion **4** en équilibre avec les ions **5** et **6**, ces derniers pouvant conduire respectivement au produit de régression de cycle **7** et à l'éther **8**.

Partant de l'oxiranne **3** *c*, il se forme l'ion **10** en équilibre éventuel avec les ions **11** et **12**; nous n'avons pas observé la formation de l'oxétanne **13** à partir de **11**, mais uniquement celle de l'éther **14** à partir de **12**, ce qui peut se justifier par le fait que la structure dipolaire **12** présente un carbocation tertiaire alors que le carbocation est primaire dans **11**.

Les travaux en cours portent sur l'étude du comportement différent de ces mêmes époxydes en milieu acide protonique.

(*) Séance du 2 septembre 1974.

(1) O. BAYER, in Houben-Weyl, *Methoden der organischen Chemie*, VII, 1, 1954, p. 237; E. J. COREY et M. CHAYKOVSKY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 867; R. E. PARKER et N. S. ISAACS, *Chem. Rev.*, 59, 1959, 737.

(2) G. DITTUS, in Houben-Weyl, *Methoden der org. Chemie*, VI, 3, 1965, p. 435.

(3) N. J. DEMJANOW et M. DOJARENKO, *Ber.*, 55 *B*, 1922, p. 2730.

Département de Chimie de l'Université de Caen,
Laboratoire de Synthèse et Catalyse organiques,
5, *avenue d'Edimbourg,*
14032 *Caen Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Acétylation du cyclohexène par le couple anhydride acétique chlorure de zinc.* Note (*) de Mlle **Micheline Dubois**, MM. **Jean-Yves Lallemand** et **Michel Cazaux**, présentée par M. Henri Normant.

L'action du couple Ac_2O-$ZnCl_2$ sur le cyclohexène conduit à un mélange réactionnel, où sont identifiés pour la première fois deux composés originaux. Une étude systématique de la réaction montre que les paramètres expérimentaux conditionnent en grande partie le résultat observé.

Depuis les travaux de Kondakov ([1]), l'interaction d'un alcène avec un agent acylant (anhydride ou chlorure d'acide) en présence d'acide de Lewis est une réaction connue pour conduire à une cétone α, β-insaturée. La première acétylation du cyclohexène fut réalisée par Darzens en 1910 ($CH_3COCl/AlCl_3$) ([2]).

L'utilisation, beaucoup plus récente, du couple anhydride acétique-chlorure de zinc permet d'éviter des réactions secondaires (transfert d'ion hydrure-modification du squelette, etc.). Ce système fut utilisé pour la première fois par Royals et Hendry ([3]) qui affirment n'obtenir que l'acétyl-1 cyclohexène. Plus récemment, Belov et coll. ([4]), opérant avec le même réactif, signalent la présence d'une β-chlorocétone.

Devant ces divergences, éventuellement attribuables à la diversité des conditions employées, il nous a paru intéressant de faire varier successivement les différents paramètres expérimentaux (concentration en réactifs, température, durée de réaction). Les mélanges réactionnels ont été étudiés après hydrolyse, par CPV couplée à la spectrométrie de masse.

Nous avons ainsi constaté qu'il se forme toujours un mélange de cinq produits, dont deux (**3** et **5**) ne sont jamais cités dans la littérature ([5]). Outre l'acétate de cyclohexyle, **1**, qui se forme toujours en faible quantité, et dont la présence avait été signalée à l'état de traces par certains des auteurs précédents [([4]), ([5])], nous avons isolé :

— *deux produits d'addition* : l'acétyl-1 chloro-2 cyclohexane, **2**, et l'acétyl-1 acétoxy-2 cyclohexane, **3**, (isomères *cis* et *trans*).

— *deux produits de substitution* : l'acétyl-1 cyclohexène, **4**, et l'acétyl-3 cyclohexène, **5**.

$OCOCH_3$ — **1**; Cl, $COCH_3$ — **2**; $OCOCH_3$, $COCH_3$ — **3**

$COCH_3$ — **4**; $COCH_3$ — **5**

Comme le montrent les tableaux I à IV, les pourcentages relatifs de ces différents produits dépendent largement des conditions opératoires utilisées. Dans chacun de ces tableaux, nous ne faisons apparaître que le paramètre étudié. Il varie par rapport aux conditions de référence suivantes : rapport molaire cyclène/anhydride acétique/catalyseur = 1/3/1, durée 8 h à 25°C.

TABLEAU I

	Composition du mélange réactionnel (%)				
$ZnCl_2$ (*)	1	2	3	4	5
1	2	44	39	9	6
0,5	3	35	46	6	10
0,25	7	29	44	5	15
0,1	13	18	42	5	22

TABLEAU II

	Composition du mélange réactionnel (%)				
Ac_2O (*)	1	2	3	4	5
10	2	30	50	6	12
3	2	44	39	9	6
1	2	52	17	26	3

TABLEAU III

	Composition du mélange réactionnel (%)				
T° C (**)	1	2	3	4	5
—25	2	32	32	0	34
0	2	33	32	3	30
25	1	43	38	6	12
60	5	35	24	32	4

TABLEAU IV

	Composition du mélange réactionnel (%)				
Durée (h)	1	2	3	4	5
2	1	43	38	6	12
8	2	44	39	9	6
22	2	44	40	10	4

(*) Mole par mole de cyclène.

(**) Pour éviter une dégradation trop importante des produits dans la réaction réalisée à 60°, nous avons limité la durée opératoire à 2 h dans cette étude.

COMPOSÉS D'ADDITION. — Ils constituent dans tous les cas plus de 50 % du mélange réactionnel.

Acétyl-1 *chloro*-2 *cyclohexène*, **2**. — La quantité formée est liée à la concentration en catalyseur. Elle est peu influencée par une variation des autres paramètres expérimentaux.

Acétyl-1 *acétoxy*-2 *cyclohexane*, **3**. — $É_{0,2}$ 80°C, RMN : singulet 3 H à 2,15 10^{-6}: CH_3CO—; singulet 3 H à 1,95 10^{-6} : CH_3COO—.

Formellement, on peut considérer le cétoester, **3**, comme résultant de l'addition d'une molécule d'Ac_2O sur la double liaison.

$$\text{>C=C<} + H_3CCO\,OCOCH_3 \longrightarrow \text{>C(COCH}_3\text{)–C(OCOCH}_3\text{)<}$$

Ce composé est très instable; en phase pure, à 25°, il se décompose spontanément en acide acétique et en acétyl-1 cyclohexène. Sa grande fragilité explique sans doute qu'il n'ait jamais été mis en évidence auparavant. Son isolement nécessite en effet des précautions particulières (distillation sous argon et conservation à basse température). Le pourcentage relatif en **3** varie dans le même sens que la concentration en Ac_2O. Pratiquement, il n'est influencé ni par la concentration en $ZnCl_2$, ni par la durée de la réaction.

CÉTONES ÉTHYLÉNIQUES ([6]). — Nous avons constaté que les facteurs qui favorisent le composé **5** défavorisaient son isomère **4**.

Ainsi, la proportion en cétone β, γ-éthylénique augmente aux dépens de celle en α, β, quand on

— diminue la concentration en $ZnCl_2$ (tableau I);

— augmente celle en anhydride acétique (tableau II);

— abaisse la température : à — 25°C on ne décèle aucune trace de cétone α, β-insaturée (tableau III).

De plus, une augmentation de la durée de la réaction se traduit par une diminution du pourcentage en cétone β, γ-éthylénique au profit de l'isomère conjugué (tableau IV). Ainsi, après 2 h de réaction, le rapport **5/4** est de 2, alors qu'il n'est plus que de 0,4 après 22 h de réaction, les pourcentages relatifs en produits « d'addition » n'ayant pas varié. Nous avons vérifié qu'au bout de 2 h, tout le cyclohexène initialement introduit avait disparu. La proportion croissante en cétone conjuguée ne peut donc s'expliquer que par une isomérisation de la cétone β, γ-éthylénique au sein du milieu réactionnel.

Cette étude nous a permis de montrer que, contrairement à ce qu'affirmaient les auteurs précédents, la cétone α, β-éthylénique n'est pas le seul produit de substitution de la réaction. Les produits d'addition, qui constituent l'essentiel du mélange réactionnel, se décomposent thermiquement pour conduire à la cétone α, β-éthylénique, et aux acides acétique et chlorhydrique qui renforcent l'acidité du milieu. Ceci explique que ni l'acétoxycétone, **3**, ni la cétone β, γ-éthylénique, **5**, n'avaient été isolées précédemment, cette dernière évoluant très rapidement au sein du milieu réactionnel en son isomère conjugué.

M. le Professeur R. Lalande a apporté de fructueuses discussions au cours de ce travail.

(*) Séance du 9 septembre 1974.

([1]) I. L. KONDAKOV, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 7, 1892, p. 576.

([2]) G. DARZENS, *Comptes rendus*, 150, 1910, p. 707.

([3]) E. E. ROYALS et C. M. HENDRY, *J. Org. Chem.*, 15, 1950, p. 1147.

([4]) V. N. BELOV, T. A. RUDOLFI et G. Z. SHIKHTMAN, *Dolk. Akad. Nauk, S. S. S. R.*, 88, 1953, p. 979.

([5]) L'acétyl-3 cyclohexène a été récemment mis en évidence par V. A. SMIT et coll. [*Dolk. Akad. Nauk S. S. S. R., Khimija*, 203 (3), 1972, p. 604-607]; le couple acylant utilisé : CH_3COCl-$AgBF_4$ est toutefois suffisamment différent de $ZnCl_2$-Ac_2O pour que l'on ne puisse pas automatiquement attendre les mêmes résultats dans notre cas.

([6]) A ce jour, seule la cétone conjuguée avait été décelée. Nous montrerons dans une prochaine publication, l'importance de la mise en évidence de la cétone β, γ-éthylénique pour l'approche du mécanisme de la réaction.

École Nationale Supérieure de Chimie,
Chimie appliquée,
Université de Bordeaux I,
351, *cours de la Libération,*
33405 *Talence.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Organocuivreux alcoxy et alkylthio-vinyliques : intermédiaires dans la synthèse d'alcènes hétérosubstitués stéréospécifiquement.* Note (*)

de MM. **Jean-François Normant**, **Alexandre Alexakis**, **Alain Commerçon**, **Gérard Cahiez** et **Jean Villieras**, présentée par M. Henri Normant.

Les complexes RCu, $MgBr_2$ s'additionnent régiospécifiquement dans un sens opposé sur les composés $ROC\equiv CH$ et $RSC\equiv CH$. Les organocuivreux vinyliques formés sont utilisables en synthèse.

La parution d'un article récent [1] relatif à l'addition d'un organomagnésien sur divers alkylthioalcynes en présence de sels cuivreux nous incite à communiquer les résultats suivants.

Nous avons montré [2] qu'un organocuivreux RCu, en présence de sels de magnésium [3] s'additionne régio- et stéréosélectivement sur un composé de type 1 :

$$\underset{2}{A-C}\equiv\underset{1}{CH} \quad \mathbf{1.}$$

Pour A=alkyle, R se fixe sur C_2; pour A=COOH, R se fixe sur C_1, pour $R=CH_2Y$ (Y=OH, Br, OAc, NR_2) la régiosélectivité varie avec la fonction Y [4]. Nous rapportons ici les résultats relatifs aux cas des substrats du type acétylène hétérosubstitué **1** (A=OR, SR, Cl).

Les organocuivreux primaires s'additionnent aisément aux composés 2 et 4 dès −40° dans un mélange éther/THF 1/1 :

$$\text{RCu, MgBr}_2 + \underset{\mathbf{2}}{\text{HC}\equiv\text{C}-\text{OEt}} \rightarrow \underset{\mathbf{3}}{(\text{EtO})(\text{R})\text{C}=\text{C}(\text{H})(\text{Cu})}$$

$$\text{RCu, MgBr}_2 + \underset{\mathbf{4}}{\text{HC}\equiv\text{C}-\text{SEt}} \rightarrow \underset{\mathbf{5}}{(\text{EtS})(\text{Cu})\text{C}=\text{C}(\text{H})(\text{R})}$$

Il faut remarquer que :

— l'influence du THF sur la réaction d'addition est prépondérante : en présence d'éther seul, le rendement est plus faible (55 %) et il se forme simultanément le produit de couplage entre vinyl- et alkyl-cuivre : **12** (20 %) :

$$(\text{R})(\text{H})\text{C}=\text{C}(\text{R})(\text{OEt}) \quad \mathbf{12};$$

— l'addition est plus rapide qu'avec un alcyne-1;

— la régiosélectivité est totale et inverse dans les deux cas : elle correspond à un effet électronique déjà décrit pour les additions nucléophiles sur **2** et **4** [5], mais ici, on ne peut exclure un effet de coordinat de l'hétéroatome;

TABLEAU I

$$\text{RMgBr} \xrightarrow[\text{(3) réactif ; (4) hydrolyse}]{\text{(1) CuBr; (2) EtOC}\equiv\text{CH}} \text{produit}$$

R	Réactif	Produit		Rdt %	Eb/Torr	n_D^t
n.hept.......	H_2O ([a])	n.hept-$COCH_3$	**6**	82	78-80/13	$1{,}4222^{20}$
n.hept.......	H_2O ([b])	(n.hept)(EtO)C=CH_2	**7**	80	87-88/15	$1{,}4293^{22}$
Et..........	$PhCH_2Br$ ([a])	Et—CO—CH_2—CH_2—Ph	**8**	71	123-124/15	$1{,}5090^{20}$
Et..........	CO_2 ([c])	(Et)(EtO)C=C(COOH)(H)	**9**	86	F = 102°C	
Et..........	I_2 ([b])	(Et)(EtO)C=C(I)(H)	**10**	65	70-71/16	$1{,}5100^{21}$

Hydrolyse par : ([a]) HCl 5 N, ([b]) $NH_4Cl + NH_3$, ([c]) HCl 2 N.

TABLEAU II

$$\text{RMgBr} \xrightarrow[\text{(3) réactif ; (4) HCl 5N}]{\text{(1) CuBr ; (2) EtSC}\equiv\text{CH}} \text{(H)(R)C=C(SEt)(Z)} \quad \mathbf{11}$$

R	Réactif	Produit **11** : Z—		Rdt %	Eb/Torr	n_D^t
n.hept.........	H_2O	H—	**11** *a*	95	73-75/0,3	$1{,}4691^{27}$
Et............	O_2	(H)(R)C=C(SEt)—	**11** *b*	65	95-96/0,5	—
Et............	CO_2	—COOH	**11** *c*	82	100-104/0,5	$1{,}5095^{21}$
Et............	I_2	—I	**11** *d*	67	43-45/0,3	$1{,}5642^{23}$

— la trans-β-élimination de EtOCu à partir de **3** est considérablement amoindrie par rapport aux analogues lithiens ou magnésiens;

— l'α élimination du carbénoïde **5** n'a pas lieu à cette température.

Nous avons prouvé l'existence de **3** et **5** par les transformations (en une étape) suivantes : hydrolyse, iodolyse, carbonatation, alkylation, oxydation (tableaux I et II). Les modes opératoires correspondants sont analogues à ceux décrits pour les organocuivreux vinyliques non fonctionnels dans ([6]) et ([7]). On accède ainsi, stéréospécifiquement, aux éthers d'énol (**7**), aux acides alcoxy-3 alcène-2 oïques E (**9**) et aux iodo-1 éthoxy-2 alcènes-1 E (**10**) qui n'ont jamais été isolés à notre connaissance.

En série soufrée, l'accès aux alkylthio-1 alcènes-1 E (**11** *a*) est intéressant car l'addition radicalaire de RSH sur R' C≡CH conduit de façon majoritaire aux isomères Z par *trans* addition ([8]). D'autre part, les acides α-alkylthio α-éthyléniques E ne peuvent être obtenus par addition radicalaire de RSH sur un acide α-acétylénique ([8]), et la carbonatation (avec rétention) du produit de lithiation d'un thioéther vinylique selon ([9]) nécessite d'utiliser un produit de type **11** *a* ([10]). Enfin, il n'existe pas, à notre connaissance, de préparation d'iodo-1 alkylthio-1 alcènes-1 Z.

L'oxydation respective de **3** et **5** en diènes devrait mener aux α et γ dicétones symétriques. Toutefois, alors que **5** mène à **11** *b*, **3** reste insensible à l'action de O_2 à 0°, et par élévation de température, perd les éléments de EtOCu. En ce qui concerne l'alkylation, celle de **3** est aisée avec un halogénure allylique ou benzylique, par contre **5** réagit de façon complexe avec le bromure de benzyle : il engendre $Ph-CH_2-S-Et$ et un produit en cours d'identification; les attaques du carbone et du soufre sont compétitives.

Les homologues supérieurs de **2** et **4** subissent de même l'addition stéréospécifique de RCu, contrairement aux alcynes bisubstitués :

$$Me-C\equiv C-SEt \xrightarrow[(2)\ H_3O^+]{(1)\ EtCu,\ MgBr_2} \underset{Et}{\overset{Me}{>}}C=C\underset{H}{\overset{SEt}{<}} \quad (85\%)$$

$$nBu-C\equiv C-OEt \xrightarrow[(2)\ H_3O^+]{(1)\ EtCu,\ MgBr_2} Bu-CH_2-CO-Et\ (33\%) + Bu-\underset{\displaystyle Et}{\underset{|}{CH}}-CO-Et\ (15\%)$$

d'où un accès aux thioéthers d'énols d'aldéhydes α substitués qui ont déjà été préparés avec une stéréosélectivité moyenne [([11]), ([12]), ([13])]. Par contre, les alcoxy-1 alcynes-1 se condensent moins aisément et un couplage entre vinyl- et alkyl-cuivre est observé.

Le monochloracétylène (**1**, A = Cl) réagit de même sur RCu, $MgBr_2$ et mène à l'alcyne $RC\equiv CH$ par addition-élimination (53 %); l'intermédiaire vinylique ne peut être capté ni la régiosélectivité établie.

Nous poursuivons l'étude des vinyl-cuivres hétérosubstitués sur la double liaison comme agents de synthèse.

La D. G. R. S. T. et le C. N. R. S. nous ont apporté leur aide financière pour ce travail.

(*) Séance du 16 septembre 1974.

([1]) P. VERMEER, C. DE GRAAF et J. MEIGER, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 92, 1974, p. 24.
([2]) J.-F. NORMANT et M. BOURGAIN, *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 2583.
([3]) J.-F. NORMANT, G. CAHIEZ, M. BOURGAIN, C. CHUIT et J. VILLIERAS, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1974, p. 1656.
([4]) J.-F. NORMANT, A. ALEXAKIS et J. VILLIERAS, *J. Organomet. chem.*, 99, 1973, p. 57 C.
([5]) L. BRANDSMA, H. J. T. BOS et J. F. ARENS, dans *Chemistry of acetylenes*, éd. H. G. VIEHE, M. Dekker, New York, 1969, p. 751.
([6]) J.-F. NORMANT, G. CAHIEZ, C. CHUIT et J. VILLIERAS, *J. Organomet. chem.*, 77-2, 1974, p. 269 et 281.
([7]) *Idem.*
([8]) M. JULIA, dans *Chemistry of acetylenes*, éd. H. G. VIEHE, M. Dekker, New York, 1969, p. 335.
([9]) K. OSHIMA, K. SHIMOJI, H. TAKAHASHI, H. YAMAMOTO et H. NOZAKI, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95, 1973, p. 2694.
([10]) Pour le premier terme (acrylique), *voir* K. D. GUNDERMANN et H. SCHULTZE, *Ber.*, 94, 1961, p. 3254.
([11]) G. WITTIG et M. SCHLOSSER, *Chem. Ber.*, 94, 1961, p. 1373.
([12]) I. SHAHAK et J. ALMOG, *Synthesis*, 1, 1969, p. 170.
([13]) E. J. COREY et J. I. SCHULMAN, *J. Org. chem.*, 35, 1970, p. 777.

J. N., A. A. et G. C. :
Laboratoire de Chimie des Organoéléments;
J. V. :
Laboratoire de Synthèse organique,
Université Paris VI,
4, *place Jussieu,*
75230 *Paris-Cedex*-05.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Synthèse et stéréochimie de nouveaux dérivés de l'amino-3 tétrahydropyrannol-2, inhibiteurs de l'acétylcholine estérase.* Note (*) de MM. **Denis Descours, Daniel Anker** et **Henri Pacheco** [1], présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Les alcoxy et phénoxy-2 tétrahydropyrannones-3 conduisent, par amination réductrice ou réduction des oximes correspondantes, aux amino, alkylamino et dialkylamino-3, alcoxy ou phénoxy-2 tétrahydropyrannes. Les dialkylamino-3 phénoxy-2 tétrahydropyrannes sont hydrolysés puis acétylés. Après quaternarisation de l'amine on obtient des composés apparentés à l'acétylcholine. La stéréochimie des différents produits a pu être déterminée.

La majeure partie d'entr'eux sont des inhibiteurs de l'acétylcholine estérase (erythrocytaire de bœuf).

Dans une Note précédente [2], la synthèse d'alcoxy et phénoxy-2 tétrahydropyrannones-3 a été décrite. Ces nouvelles cétones ont permis un large accès aux amines du type **I**, quelle que soit la classe de l'amine, ce que ne permettaient pas les méthodes antérieures d'ailleurs trouvées peu reproductibles [3].

Nous étions particulièrement intéressés à l'origine de ce travail, par les halogénures de tétraalkylammonium correspondants qui comportent en position 2 un groupe acétoxy **II** et qui s'apparentent le mieux à l'acétylcholine; les tests biochimiques réalisés *in vitro* ont confirmé cette hypothèse mais ont également mis en évidence une activité inhibitrice importante de certains intermédiaires aminés vis-à-vis de l'acétylcholine estérase.

Les produits synthétisés figurent dans le tableau I et leurs activités dans le tableau IL

AMINES PRIMAIRES. — Avec les substituants $R = CH_3$ et $R = C_2H_5$, elles sont obtenues avec des rendements de l'ordre de 70 %, en traitant la cétone par de l'ammoniac en solution dans l'éthanol en présence de charbon palladié (Pd/C) et sous pression d'hydrogène : on isole un mélange d'amines *cis* et *trans*. La réduction de l'oxime dans l'éthanol en présence d'ammoniac et de nickel de Raney n'est pas plus stéréosélective contrairement à ce qui a été observé avec l'oxime de l'α-éthylcyclohexanone [4].

Seule la réduction de l'oxime en présence de Pd/C dans le mélange acide acétique-anhydride acétique a conduit, presque sélectivement, à l'acétamido-3 éthoxy-2 tétrahydropyranne *cis* (80-20), avec un rendement de l'ordre de 50 %.

L'hydrolyse alcaline de l'amide conduit à l'amine primaire également *cis* à 80 %.

AMINES SECONDAIRES. — Le méthylamino-3 méthoxy-2 tétrahydropyranne est obtenu avec un rendement de 70 % en traitant la cétone correspondante par la méthylamine dans l'éthanol en présence de Pd/C et d'hydrogène. La réduction de l'imine intermédiaire, non isolée, conduit sélectivement à l'amine *cis*.

AMINES TERTIAIRES. — L'amination réductrice est également stéréosélective (*cis*) en présence de Pd/C avec la diméthylamine et la pipéridine (Rdt 60 à 70 %).

Dans le cas où $R = C_6H_5$ il est indispensable d'opérer en deux temps : synthèse de l'énamine (qu'il n'est pas nécessaire d'isoler) puis réduction pour éviter la réaction parasite d'hydrogénolyse du groupe phénoxy de la cétone, hydrogénolyse qui conduit aux amines du type **III** également semble-t-il inconnues jusqu'alors.

Leur structure a été confirmée par une synthèse différente ([5]).

La quaternarisation des amines tertiaires a été réalisée sans problème avec l'iodure de méthyle dans l'éthanol.

Conformément aux données de la bibliographie ([6]), il a été impossible d'hydrolyser valablement l'acétal méthylique **1** *c* en milieu acide; au contraire, l'hydrolyse du groupement phénoxy (**3** *c*, **3** *d*) a pu être réalisée par l'acide sulfurique à 50 % (Rdt 70 à 90 %).

Les spectres RMN des dérivés hydroxylés indiquent une proportion de 55 et 45 % respectivement en composés *trans* et *cis*, vraisemblablement en équilibre (dans la pyridine).

I II III

ACÉTYLATION DES DIALKYLAMINO-3 TÉTRAHYDROPYRANNOLS-2. — Les deux aminoalcools obtenus se comportent différemment vis-à-vis de l'acétylation.

Le dérivé diméthylamino-3 conduit à l'acétoxy *trans*, préférentiellement, par acétylation en présence de pyridine quelle que soit la température; au contraire, le dérivé pipéridino-3 conduit à l'isomère *cis*, préférentiellement, par acétylation dans les mêmes conditions à froid (*cis-trans :* 80-20) mais les proportions sont inversées quand on opère à l'ébullition. C'est également l'isomère *trans* que l'on obtient par acétylation à froid dans le chloroforme.

La stéréochimie des esters obtenus dans le cas de cette amine **4** *d* dépend donc des conditions de température et de la polarité du solvant mais ne paraît pas refléter l'équilibre des anomères hydroxylés.

TABLEAU I

X / O / Y	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)	(F)
1 Y=OCH_3	*a*	*b* (*cis*)	*c* (*cis*)	*d* (*cis*)	*e* (*cis*	*f* (*cis*)
2 Y=OC_2H_5	–	–	–	–	–	–
3 Y=OC_6H_5	–	–	*c* (*cis*)	*d* (*cis*	*e* (*cis*)	*f* (*cis*)
4 Y=OH	–	–	*c*	*d* ([2])	*e*	*f*
5 Y=CH_3COO	–	–	*c* (**)	*d* ([2]) (*)	*e* (*)	*f* (**)
6 Y=H	–	–	*c*	*d*	*e*	*f*

(A) X=NH_2; (B) X=$NHCH_3$; (C) X=$N(CH_3)_2$; (D) X= N (pipéridino);

(E) X= $N^{\oplus}$ CH_3 ; (F) X=$\oplus N(CH_3)_3$.

([2]) décrit par d'autres auteurs sous forme d'un mélange *cis* et *trans* (45-55).

(*) Obtenus sous forme d'un mélange *cis-trans* (80-20 et 20-80).

(**) Obtenus sous forme d'un mélange *cis-trans* (20-80.)

Les analyses des produits obtenus sont en accord avec les formules brutes. Les spectres de RMN des produits sont conformes aux structures proposées; la stéréochimie a été déterminée par la constante de couplage du proton anomère.

Les données expérimentales et analytiques détaillées seront indiquées dans un prochain mémoire.

INHIBITION DE L'ACÉTYLCHOLINE ESTÉRASE (ÉRYTHROCYTAIRE DE BŒUF « SIGMA »). — L'inhibition de l'acétylcholine estérase a été mesurée in vitro suivant la technique de Ellman et coll. (7). Les valeurs de I_{50} obtenues pour les dérivés les plus actifs ($I_{50} < 10^{-3}$) sont rassemblées dans le tableau II.

TABLEAU II

Produits....	1 *e*	3 *c*	3 *d*	3 *e*	3 *f*	4 *e*	6 *e*	5 *d* (*)	5 *d* (**)	5 *e*	5 *f*
$I_{50}.10^{-4}$ M......	4,1	3,2	4,0	5,6	3,7	2,5	6,2	5,6	8,7	6,9	5,0

(*) Mélange *cis-trans* 80-20.
(**) Mélange *cis-trans* 20-80.
I_{50} est défini comme la concentration en mole par litre qui diminue de 50 % l'activité de l'enzyme avec une concentration en substrat de $2,5.10^{-4}$ mol/l.

Nous poursuivons les essais pour déterminer les K_i et les types d'inhibition. Il semble dès à présent que l'inhibition soit compétitive ou complexe. L'étude des propriétés pharmacologiques des produits est en cours.

(*) Séance du 29 juillet 1974.
(1) Avec la collaboration de Mlle Geneviève Carret.
(2) D. ANKER, D. DESCOURS et H. PACHECO, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 215.
(3) R. AGUILERA, *Thèse Docteur-Ingénieur*, Lyon, 1966. R. AGUILERA et G. DESCOTES, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 3323.
(4) F. E. KING, J. A. BARLTROP et R. J. WALLEY, *J. Chem. Soc.*, 1945, p. 277.
(5) A. GROUILLER, Travaux non encore publiés.
(6) R. C. G. MOGGRIDE et A. NEUBERGER, *J. Chem. Soc.*, 1938, p. 745.
(7) G. L. ELLMAN, K. D. COURTNEY, V. ANDRES et R. M. FEATHERSTONE, *Biochem. Pharmacol.*, 7, 1961, p. 88.

Laboratoire de Chimie biologique,
Institut National des Sciences appliquées,
Bât. 406,
20, *avenue Albert-Einstein,*
69621 *Villeurbanne.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence du degré d'oxydation de* $MnFe_2O_4$ *dopé en baryum sur la limite de solubilité et la diffusion du baryum et la croissance discontinue.* Note (*)

de MM. **André Hamelin** et **Max Paulus**, présentée par Jean-Jacques Trillat.

Nous montrons que le baryum ségrège vers les joints pour des teneurs inférieures à celles nécessaires pour la formation d'une seconde phase et la croissance discontinue. L'influence de PO_2 lors du traitement thermique sur la composition chimique, la structure et la diffusion dans les zones intergranulaires est mise en évidence et expliquée. On en déduit le cycle thermochimique optimum pour la préparation de monocristaux par croissance discontinue.

L'étude de la microstructure granulaire des ferrites de manganèse nous a montré précédemment [(1), (2)] que de faibles teneurs en baryum, voisines de 100.10^{-6}, sont suffisantes pour induire une croissance discontinue des grains et permettre d'obtenir, après traitement thermique, à haute température, des cristaux ayant jusqu'à 1 cm de diamètre. Nous avons alors mis en évidence que la croissance de ces cristaux est due à la formation, à leur périphérie, d'une mince couche liquide riche en baryum. Nous allons montrer :

– que le baryum ségrège vers les joints pour des teneurs inférieures à celles nécessaires pour la formation d'une seconde phase;

– que les zones intergranulaires, du point de vue de leur composition chimique et de leur structure, sont très sensibles au caractère oxydant ou réducteur de l'atmosphère de traitement thermique;

– que la modification de l'équilibre oxydoréducteur modifie les conditions de croissance discontinue des cristaux et de diffusion du baryum.

TENEUR MINIMALE EN BARYUM POUR UNE SÉGRÉGATION OBSERVABLE. — L'examen à la sonde ionique permet d'observer une ségrégation de Ba^{2+} aux joints de grains dans des échantillons faiblement dopés. La figure 1, par exemple, montre la répartition de cet élément dans un ferrite où la teneur globale en Ba^{2+}, exprimée par rapport aux cations, est de 50.10^{-6}, c'est-à-dire inférieure à celle qui provoque une croissance discontinue des grains à haute température. Une telle ségrégation est encore observable sur des échantillons où la concentration en baryum n'est que de quelques parties par million. La facilité avec laquelle on observe cette ségrégation s'explique par la forte énergie de déformation élastique induite par la présence de Ba^{2+} dans les sites du réseau (3) :

– 0,88 eV dans les sites tétraédriques;

– 0,76 eV dans les sites octaédriques.

Ces valeurs élevées de l'énergie de déformation sont responsables également de la ségrégation de Ba^{2+} à la surface interne des pores : ceux-ci apparaissent, en effet, à la sonde ionique, comme des zones de forte émissivité (taches blanches de la figure 1), qui ne s'atténuent qu'après une attaque ionique suffisamment poussée.

INFLUENCE DE LA PRESSION D'OXYGÈNE (PO_2) DE L'ATMOSPHÈRE DE TRAITEMENT THERMIQUE. — *a. Sur la formation d'une seconde phase aux joints.* — La ségrégation de Ba^{2+} aux joints de grains peut amener la formation d'une zone intergranulaire très riche en cet élément, et qui est susceptible de constituer, à haute température, une phase liquide distincte de la matrice de ferrite. En outre, si l'on tient compte des résultats obtenus sur des ferrites nettement plus chargés en baryum, la nature de cette phase va dépendre de la pression partielle d'oxygène appliquée pendant le traitement thermique.

En effet, considérons, par exemple, deux échantillons de même composition (45,7 Fe_2O_3, 45,7 MnO, 8,6 BaO) traités à 1 300°C respectivement en atmosphère oxydante (5 % O_2) et légèrement réductrice (0,1 %O_2). Dans une atmosphère à 0,1 % de O_2 il se forme dans les joints, et plus spécialement aux points triples (*fig.* 2 *a*), une seconde phase qui doit être liquide à haute température. Par contre, la microstructure de l'échantillon traité en atmosphère oxydante (*fig.* 2 *b*) ne présente pas de seconde phase aux points triples, mais certains cristaux qui polarisent; une étude aux rayons X montre qu'il s'agit de cristaux d'hexaferrite de baryum.

Ainsi la position des limites de phase du diagramme pseudo-binaire $MnFe_2O_4$-BaO dépend de façon très sensible de PO_2. Ce résultat est applicable aux zones intergranulaires, très riches en baryum, des ferrites faiblement dopés et peut expliquer que la croissance discontinue qui est due dans notre cas à la formation d'une fine phase liquide, est d'autant plus facile que PO_2 est plus faible. On observe ainsi que le diamètre moyen des grains d'un ferrite renfermant $75.^{10^{-6}}$ de baryum, peut-être multiplié environ par 100 lorsque le traitement thermique est effectué en atmosphère sensiblement neutre (3 % O_2) par rapport au même matériau traité en atmosphère oxydante (20 % O_2).

b. Sur la vitesse de diffusion intergranulaire de baryum. — Nous avons d'autre part observé que la diffusion intergranulaire de baryum dans un ferrite pur est beaucoup plus facile en atmosphère réductrice qu'en atmosphère oxydante. Soit deux couples de diffusion identiques constitués par la juxtaposition d'un ferrite de manganèse pur et du mélange (45,7 Fe_2O_3, 45,7 MnO , 8,6 BaO). Si l'on porte ces deux couples de diffusion pendant 3 h 15 mn dans des atmosphères à pressions partielles différentes, on observe, après trempe à l'eau, selon la pression partielle d'oxygène, que :

1. 0,1 % *de* O_2. — La microsctructure est pratiquement uniforme, ce qui signifie que la diffusion de baryum a été très rapide.

EXPLICATION DE LA PLANCHE

Fig. 1. — MnF_2O_4 contenant 55.10^{-6} de baryum exprimés en rapport cationique, recuit 24 h à 1 350°C dans une atmosphère contenant 2 % de O_2. Image ionique de la ségrégation du baryum aux joints des grains et dans les pores (taches blanches). Diamètre de la plage observée 150 μ.

Fig. 2. — Comparaison de deux échantillons de même composition (45,7 Fe_2O_3, 45,7 MnO, 8,6 BaO), trempés à l'eau après un traitement thermique de 24 h à 1 300°C.
Examen en lumière polarisée (G×850).

(*a*) Atmosphère de traitement N_2+5 % O_2. Les grains qui polarisent sont de l'hexaferrite de baryum.

(*b*) Atmosphère de traitement $N_2+0{,}1$ % O_2. La seconde phase est répartie préférentiellement aux points triples.

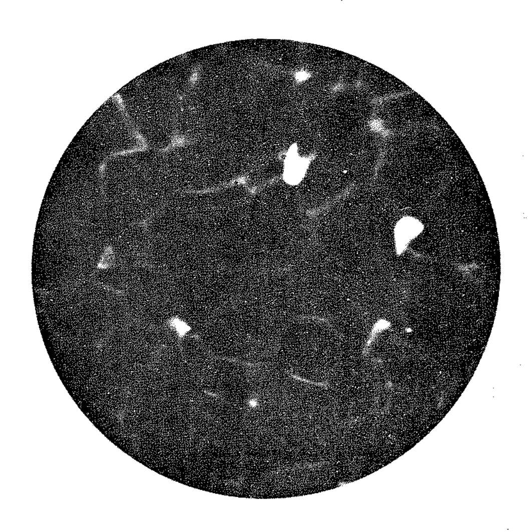


Fig. I

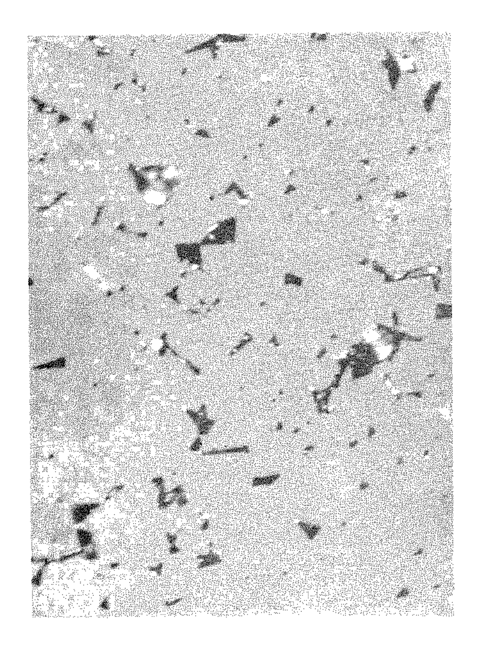


Fig. 2 *a*

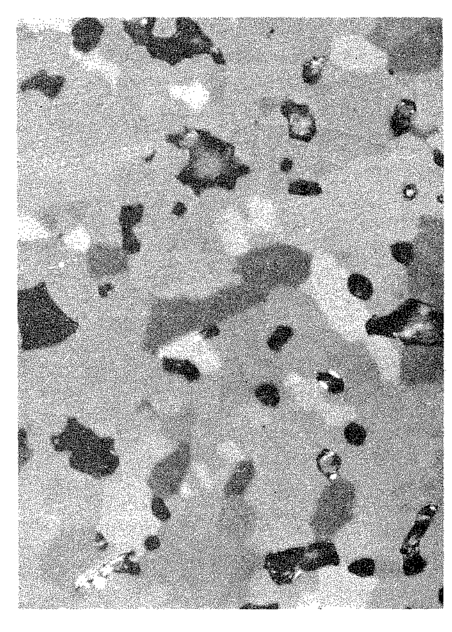


Fig. 2 *b*

2. 5,0 % *de* O_2. — La microstructure n'est pas sensiblement modifiée : la diffusion de baryum dans $MnFe_2O_4$ pur n'est pas détectable à la microsonde au-delà de 100 μ de l'interface initial.

L'interprétation selon laquelle la diffusion de baryum se ferait dans une atmosphère à 0,1 % de O_2 par l'intermédiaire de la phase liquide, est probable mais non certaine car celle-ci n'apparaît pas répartie uniformément le long des joints mais située uniquement aux points triples. Il est possible que cette diffusion soit favorisée par l'existence de lacunes d'anions qui possèdent un rayon ionique voisin de celui de Ba^{2+} [$r_{O^{2}}$ = 1,32 Å; $r_{Ba^{2+}}$ = 1,40 Å ([2])]. En milieu oxydé, par contre, les lacunes de cations prédominent, mais sont trop petites pour permettre une diffusion facile de Ba^{2+} ($r_{\text{lacune cat}} \simeq$ 0,7 Å). En conséquence, si la répartition de très faibles quantités de baryum dans un mélange d'oxydes de base Fe_2O_3, MnO, n'est pas parfaitement homogène (il en est toujours ainsi après un mélange mécanique), il est possible de conserver cette hétérogénéité au cours d'une montée en température en atmosphère oxydante. Si l'on abaisse ensuite la pression partielle, les zones à forte teneur en baryum constituent des sites privilégiés pour la formation d'une phase liquide, et à partir desquels quelques cristaux peuvent croître dans une matrice à petits grains.

(*) Séance du 29 juillet 1974.

(1) A. Hamelin et M. Paulus, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1422.

(2) M. Paulus et A. Hamelin, *Internat. Conference Crystal Growth*, Birmingham, juillet 1968 (*J. of Crystal Growth*, 3, n° 4, 1968, p. 814-817).

(3) Mac Lean, *Grain Boundaries in metals*, p. 116, University Press, Oxford, 1957.

Laboratoire d'Étude et de Synthèse des Microstructures,
C. N. R. S.,
1, *place Aristide-Briand,*
92190 *Meudon-Bellevue.*

ÉLECTROCHIMIE. — *Contribution à l'étude des constantes cinétiques du système : ion stanneux-amalgame d'étain, en milieu sulfurique.* Note (*) de MM. **Robert Giacosa, André Riesser** et **Jean Royon**, présentée par M. Georges Champetier.

Les constantes cinétiques du couple Sn^{2+}/Sn ont pu être déterminées par la méthode de balayage de tension, de faible amplitude et de faible vitesse, au voisinage du potentiel d'équilibre, pour différentes valeurs de concentrations de forme oxydée et de forme réduite. On trouve alors pour la constante de vitesse de la réaction $Sn^{2+} + 2 e^{-} \rightleftharpoons Sn$, la valeur de $k_s = 10^{-3}$ cm.s^{-1} et $\alpha = 0,5$.

Les constantes cinétiques du couple Sn^{2+}/Sn ont déjà été étudiées aussi bien en régime stationnaire [(1), (2)] qu'en régime transitoire [(3), (4)]. Il apparaît qu'une divergence certaine existe entre les résultats des différents auteurs. Aussi, avons-nous tenté d'adopter une méthode quasi stationnaire sur électrode liquide afin de pallier les erreurs inhérentes aux méthodes stationnaires sur électrode solide.

En effet, la possibilité d'étude par la méthode de potentio-dynamique lente (3 mV.mn^{-1}) des courbes de cinétique électrochimique $J = f(\eta)$, où J représente la densité de courant et η la surtension à l'électrode au voisinage immédiat de l'équilibre, (-3 mV $< \eta < +3$ mV) a été déjà démontrée il y a de nombreuses années, et appliquée avec succès au couple Cd^{2+}/amalgame de cadmium (5). Les mesures sur le couple Sn^{2+}/amalgame d'étain, se sont presque immédiatement révélées délicates en raison de la forte oxydabilité des composés de l'étain, ce qui rendait la conservation des solutions et des électrodes très aléatoire.

Les électrodes d'amalgame ont été préparées par dissolution directe de métal dans le mercure; les diverses concentrations ont été obtenues à partir d'une solution mère, la conservation de chacune des électrodes étant réalisée par protection cathodique en milieu sulfurique.

Thermodynamiquement, on peut montrer qu'il est possible d'éviter l'oxydation des solutions d'étain stanneux en les conservant sous atmosphère inerte et en présence de tournure d'étain.

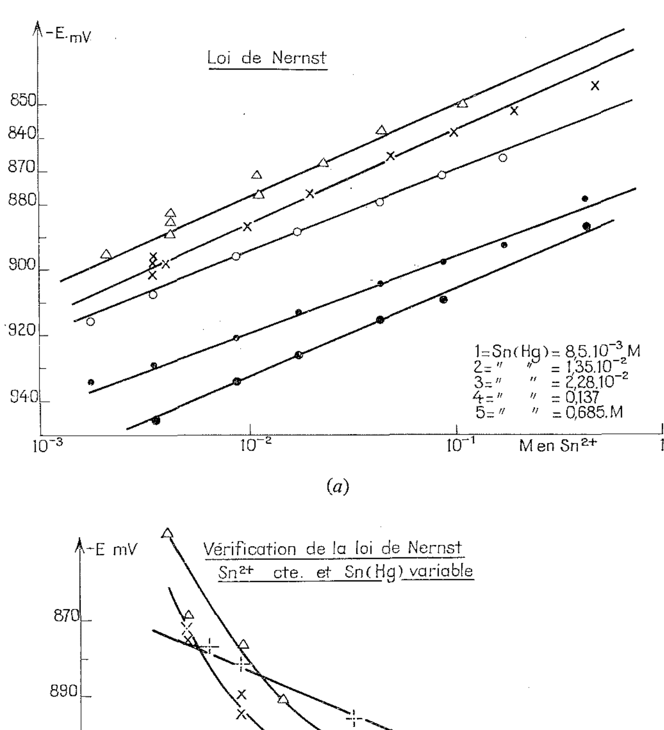
Nous avons pu alors appliquer les méthodes décrites par les auteurs précités (5) dans H_2SO_4 molaire pour diverses concentrations de l'étain stanneux en solution et de l'étain métal dans l'amalgame.

L'étude du comportement thermodynamique du système à l'équilibre a montré que dans un domaine suffisamment vaste de concentration, aussi bien des formes oxydées que réduites, la loi de Nernst est bien vérifiée ainsi que l'on peut s'en rendre compte sur les figures 1 *a* et 1 *b*.

Dans ces conditions et au voisinage des potentiels d'équilibres thermodynamiques, il est possible de déterminer :

1° La densité de courant d'échange apparent au potentiel d'équilibre, J_{eq}, par la relation

$$J = J_{eq} \frac{n F}{RT} \eta.$$



(a)

(b)

Fig. 1.

2° La densité de courant d'échange J_0 due au transfert électronique pur à l'aide de la relation démontrée par différents auteurs [(6), (7), (8)] :

$$\frac{1}{J_{eq}} = \frac{1}{J_0} + \frac{1}{J_A} + \frac{1}{J_K}. \tag{2}$$

J_A et J_K sont les densités de courant limite de diffusion anodique et cathodique ; elles sont accessibles grâce à des mesures sans polarisation par la méthode définie par Mme Baticle (5), à l'aide de l'étude de la variation de log (I_{eq}) en fonction de E_{eq} qui est représentée dans notre cas sur la figure 2.

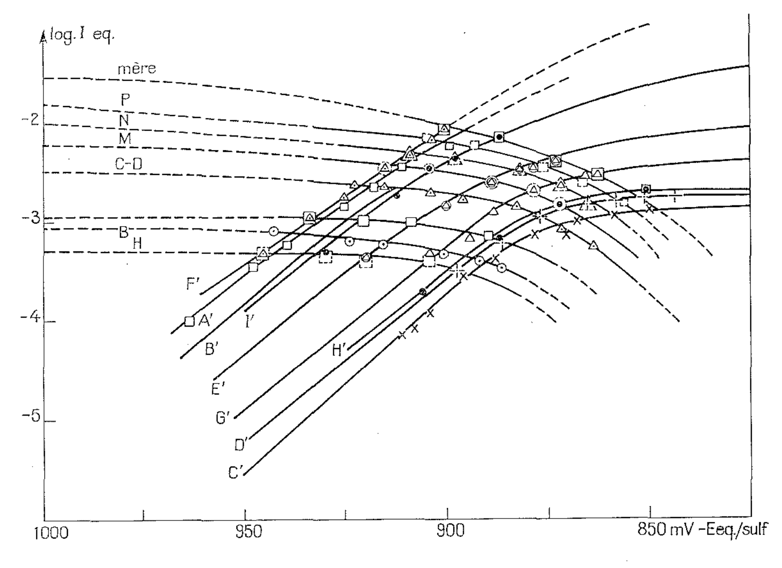


Fig. 2.

J_{eq}, J_A et J_K étant accessibles à l'expérience, on voit qu'il est alors possible de calculer J_0 à l'aide de la relation (2).

Or, il a été montré que

$$J_0 = n\,F\,k_s (\mathrm{ox})^{\alpha} (\mathrm{Red})^{1-\alpha},$$

ce qui s'écrit dans notre cas :

$$J_0 = n\,F\,k_s (\mathrm{Sn}^{2+})^{\alpha} (\mathrm{Sn\text{-}Hg})^{1-\alpha}.$$

On voit qu'il est alors possible, à Sn^{2+} = Cte et Sn (Hg) variable de déterminer α et k_s par l'étude de la fonction

$$\log J_0 = f\,[(\log \mathrm{Sn}(\mathrm{Hg})] \qquad (\text{courbes A, } \textit{fig. } 3).$$

De plus, ces résultats doivent être confirmés à Sn(Hg) = Cte et Sn^{2+} variable, par l'étude de la fonction

$$\log J_0 = f(\log \mathrm{Sn}^{2+}) \qquad (\text{courbes B, } \textit{fig. } 3).$$

Les résultats expérimentaux obtenus sont représentés sur la figure 3.

Il a été alors possible de dégager les valeurs suivantes :

1° $0{,}56 < \alpha < 0{,}61$ d'après la figure 3, courbes B.
$0{,}37 < (1-\alpha) < 0{,}39$ d'après la figure 3, courbes A.

2° $k_s = 10^{-3} \pm 0{,}5.10^{-3}\ \mathrm{cm.s^{-1}}$.

Il est à noter que les valeurs de α et $(1-\alpha)$ sont en bon accord avec les déterminations de Kostyukova et coll. ([2]).

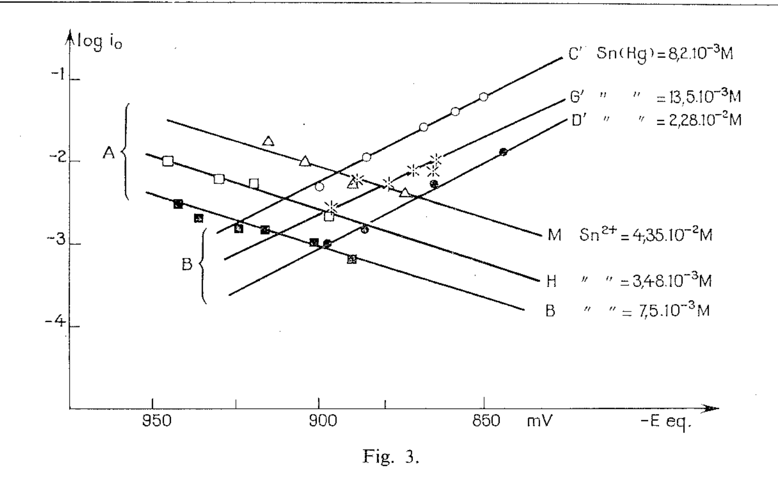


Fig. 3.

En revanche, la valeur de k_s que nous avons trouvée se situe dans le domaine extrêmement vaste ($4.10^{-6} < k_s < 2,5.10^{-2}$ cm.s^{-1}) des valeurs antérieures [(2), (9), (10), (11)].

(*) Séance du 8 juillet 1974.

(1) S. E. KHALAFALLA, A. M. SHAMS-EL DIN et H. KOTB, *Egypt. J. Chem.*, 2, n° 1, 1959, p. 1-11.
(2) G. G. KOSTYUKOVA, V. A. KAZAKOV et A. T. VAGRAMYAN, *Issl. Electr.-Kastv. Metal*, 24, 1971, p. 117.
(3) CARLE, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 784; *Thèse de doctorat de spécialité*, Faculté des Sciences de Grenoble, 1969.
(4) P. M. KOVALENKO, O. A. DANILOV et F. M. CYGANKOV, *Izv. vys. Zaved Khim., Khim. Technol. S. S. S. R.*, 14, (9), 1971, p. 1344, (6).
(5) A. M. BATICLE, *Thèse*, Paris, 1959.
(6) K. J. VETTER, *Z. Phys. Chem.*, 194, 1950, p. 284.
(7) H. GERISCHER, *Z. Elektrochem.*, 54, n° 5, 1950, p. 362.
(8) S. FRONEUS, *Acta Chem. Scand.*, 7, n° 5, 1953, p. 764.
(9) A. JEANNE, *Thèse de doctorat de 3e cycle*, Faculté des Sciences de Reims, 18 septembre 1971.
(10) M. LOSHKAREV et A. KRYUKOVA, *Zhur. Fiz. Khim.*, 22, 1948, p. 805-813.
(11) MEIBUHR, E. YEAGER, A. KOZAWA et F. HOVORKA, *J. Electrochem. Soc.*, 110, 1963, p. 190-201.

Laboratoire d'Électrochimie,
Conservatoire National des Arts et Métiers,
292, *rue Saint-Martin,*
75141 *Paris-Cedex* 03.

ÉLECTROCHIMIE. — *Réduction électrochimique sur électrode de mercure du benzoyl-2 thiophène dans l'acétonitrile.* Note (*) de MM. **Pierre Foulatier**, **Jean-Pierre Salaün** et **Claude Caullet**, présentée par M. Gaston Charlot.

En solution dans l'acétonitrile, le benzoyl-2 thiophène présente deux vagues de réduction monoélectronique. Sa réduction sur nappe de mercure, en présence de donneurs de protons, a permis d'isoler le pinacol correspondant.

INTRODUCTION. — Une seule étude polarographique du benzoyl-2 thiophène a été faite, dans un milieu eau-alcool, par Day et Blanchard ([1]).

La benzophénone qui possède une structure analogue a été étudiée dans le DMF par de nombreux auteurs [([2]) à ([8])] ainsi que dans la pyridine ([9]); des réductions préparatives ont conduit à l'alcool secondaire, ainsi qu'au pinacol.

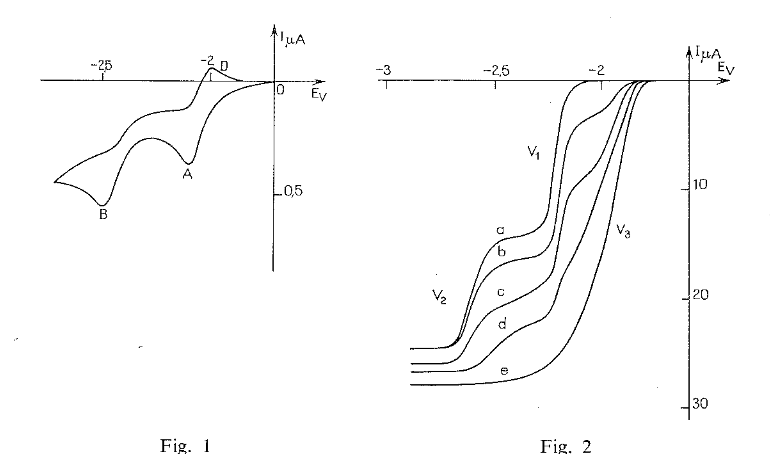


Fig. 1 Fig. 2

Fig. 1. — Voltamétrie cyclique sur goutte de mercure pendante du benzoyl-2 thiophène. (Th—Co—Φ) = 8.10^{-4} M^{-1}.

Fig. 2. — Déformation des courbes $i = f(E)$ par addition de CH_3—COOH. *a*, $m = 0$; *b*, $m = 0{,}15$; *c*, $m = 0{,}5$; *d*, $m = 0{,}75$; *e*, $m = 1{,}5$.

1. ÉTUDE POLAROGRAPHIQUE. — En solution 10^{-3} M dans l'acétonitrile, en présence de perchlorate de tétraéthylammonium 10^{-1} M, le benzoyl-2 thiophène (BTh) présente sur microélectrode à gouttes de mercure deux vagues de réduction v_1 et v_2 dont les potentiels de demi-vague sont

$$E_{1/2} = -2{,}24 \quad \text{et} \quad -2{,}64 \text{ V/Ag-Ag}^+ \ 10^{-2} \text{ M}.$$

La vague v_1 est contrôlée par la diffusion; sa transformée logarithmique est caractéristique d'un système monoélectronique rapide.

Le courant limite de la vague v_2 ne varie pas linéairement en fonction de la concentration en BTh; il décroît lorsque la concentration augmente. De même la transformée logarithmique de la vague v_2 nous donne une droite de pente 0,077.

Des coulométries effectuées à potentiel contrôlé sur le palier de chacune des deux vagues ont conduit respectivement à 1 F/mole pour v_1 et 2 F/mole pour (v_1+v_2). Une voltamétrie cyclique réalisée sur goutte de mercure pendante met en évidence, lors du balayage à potentiels décroissants, deux pics A et B correspondant aux vagues v_1 et v_2; et un seul pic D lors du balayage « retour ». Le pic D a été attribué à l'oxydation de l'espèce formée au cours de la première phase de la réduction (*fig.* 1).

2. Influence des donneurs de protons sur la forme des courbes $i=f(\text{E})$. — On appellera m le rapport

$$m=\frac{(\text{HA})_\text{S}}{(\text{C})_\text{S}},$$

$(\text{HA})_\text{S}$, concentration en donneur de protons;

$(\text{C})_\text{S}$, concentration en substance électroactive.

Lorsque l'on utilise l'acide acétique ou l'acide benzoïque comme donneurs de protons, on note l'apparition d'une nouvelle vague v_3 à un potentiel plus positif que les deux précédentes.

La croissance de v_3, par addition d'acide, se fait aux dépens de v_1 et v_2 (*fig.* 2).

On arrive à une vague unique v_3 ($\text{E}_{1/2}=-1{,}97$ V/Ag-Ag$^+$) de hauteur double de v_1 pour m = 1,5 dans le cas de l'acide acétique et m = 2,25 pour l'acide benzoïque.

Les coulométries effectuées sur la vague unique obtenue avec les deux acides ont conduit à une valeur moyenne de 1,8 F/mole. Le fait que nous n'ayons pas de valeur entière de n peut s'expliquer par la compétition entre deux mécanismes, l'un monoélectronique et l'autre biélectronique.

3. Étude spectrophotométrique ultraviolette et visible au cours de l'électrolyse a potentiel contrôlé. — En solution dans l'acétonitrile, BTh présente deux maximums d'absorption à 288 et 257 nm.

Au cours de la réduction à un potentiel situé sur le palier de la première vague (E = −2,35 V/Ag-Ag$^+$) la disparition progressive des deux massifs de BTh s'accompagne d'abord de l'apparition d'une coloration verte (700 nm) qui s'atténue ensuite pour laisser la place à un nouveau maximum à 235 nm qui subsiste seul en fin de réduction.

L'acide acétique n'absorbant pas entre 360 et 220 nm, nous avons pu suivre l'évolution des spectres ultraviolets, obtenus en réduisant sur le palier de la vague unique (m = 1,5), (E = −2,10 V/Ag-Ag$^+$).

Durant toute la réduction la solution reste incolore et en fin d'opération subsiste encore le seul maximum à 235 nm.

4. Réductions préparatives. — Sans addition de donneurs de protons, les réductions préparatives effectuées aussi bien sur le palier de la première vague que de la deuxième vague ont conduit à des produits résineux.

Par contre en présence d'acide acétique ($m = 1,5$) ou d'acide benzoïque ($m = 2,25$) une réduction sur le palier de la vague unique nous a permis d'isoler un produit qui après identification s'est révélé être le pinacol (I) (Rdt 68 %).

(I)

F = 165°C, $\nu_{C-OH} = 3\,603\ cm^{-1}$ $\nu_{C-OH} = 3\,552\ cm^{-1}$.

((Thiényl-2), phényl)-2,2′ éthane diol 1-2.

Le spectre RMN du pinacol met en évidence un massif correspondant aux protons thiophéniques et benzéniques, ainsi que deux pics attribués aux hydrogènes mobiles de deux groupements hydroxylés différents ($\delta = 3,25$ et $3,4.10^{-6}$).

De même les spectres infrarouges enregistrés en solution dans CCl_4 confirment la présence de deux groupes hydroxylés ($\nu_{C-OH} = 3\,603$ et $3\,552\ cm^{-1}$).

Il semble donc que nous avons isolé un mélange de deux pinacols (méso) et (racémique).

En solution acétique, ce pinacol se transpose pour donner la cétone (II) suivante :

(II)

F = 91°C; $\nu_{CO} = 1\,960\ cm^{-1}$.

5. Interprétation des résultats. — En milieu aprotique BTh est réduit en deux étapes monoélectroniques :

$$(a)\quad \mathrm{Th}-\underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{C}-\Phi+e^- \rightleftarrows \mathrm{Th}-\underset{\underset{\displaystyle O_\ominus}{\|}}{\dot{C}}-\Phi,$$

$$(b)\quad \mathrm{Th}-\underset{\underset{\displaystyle O_\ominus}{|}}{\dot{C}}-\Phi+e^- \rightleftarrows \mathrm{Th}-\underset{\underset{\displaystyle O_\ominus}{|}}{\overset{-\ominus}{C}}-\Phi.$$

L'existence du radical anion (*a*) a été mise en évidence par spectrométrie de RPE [9]; nous lui avons attribué la coloration verte observée en spectrométrie ultraviolette ainsi que le pic d'oxydation de la voltamétrie cyclique.

En présence de donneurs de protons la vague v_3 correspond à la réduction du carbonyle complexé par l'acide faible,

$$\left(\begin{matrix}\text{Th}\diagdown \\ \quad\ \ \text{C}=\text{O}\ldots\text{H}\ldots\text{A} \\ \text{O}\diagup\end{matrix}\right)+e^- \rightleftarrows \begin{matrix}\text{Th}\diagdown\ \dot{} \\ \quad\ \ \text{C}-\text{OH}+\text{A}^-. \\ \Phi\diagup\end{matrix}$$

(C)

Le radical neutre (C) peut alors soit se dimériser pour donner le pinacol, soit être réduit au cours d'une deuxième étape, en fixant un autre proton pour donner l'alcool secondaire.

(*) Séance du 5 août 1974.

(1) R. A. Day et W. A. Blanchard, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 1166.
(2) S. Wawzonek et A. Gundersen, *J. Électrochem. Soc.*, 107, 1960, p. 537.
(3) P. H. Given, M. E. Peover et J. Schoen, *J. Chem. Soc.*, 1958, p. 2674.
(4) P. H. Given et M. E. Peover, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 25, 1960, p. 3195.
(5) P. H. Given et M. E. Peover, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 1989.
(6) C. P. Andrieux et J. M. Saveant, *J. Électroanal. Chem.*, 28, 1970, A/p. 12.
(7) L. Nadjo et J. M. Saveant, *J. Électroanal. Chem.*, 30, 1971, p. 41.
(8) M. K. Kalinowski, *Bull. Acad. Pol. Sci.*, Ser. Sci. Chim., 18, 1970, p. 11.
(9) R. F. Michielli et P. J. Elving, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 1989.
(10) P. Cavalieri D'Oro, G. Padulli, P. Spagnolo et M. Tiecco, *Bull. Sci. Fac. Chim. Ind. Bologna*, 27 (2-3), 1969, p. 133.

Équipe de Recherche de Chimie analytique de l'Institut Scientifique de Haute-Normandie et Laboratoire de Chimie analytique de l'Institut National Supérieur de Chimie industrielle de Rouen,
B. P. nº 8,
76130 *Mont-Saint-Aignan.*

CHIMIE DE COORDINATION. — *Complexes du platine (II) avec des thiazolines substituées.* Note (*) de M. **Jean Dehand**, Mlle **Jeanne Jordanov** et M. **Michel Pfeffer**, présentée par M. Fernand Gallais.

Nous continuons à présenter ici la synthèse et l'étude spectroscopique de complexes du Pt (II) avec des thiazolines orthosubstituées. Elles font partie de notre étude des composés « modèle » pour l'interaction entre ions métalliques et hétérocycles aromatiques [1]. Les coordinats utilisés présentent plusieurs centres réactifs possibles :

H H C4 3N H C5 2C —NH2 H S   H H C N H C C—CH3 H S

Complexes avec la 2-aminothiazoline. — Aux pH acides (à partir de 3,5, valeur que la littérature attribue au pK_a de l'azote cyclique) le N^3 n'est plus protoné et il est le seul à se coordonner, car il a une densité électronique accrue par la mésomérie suivante :

N̄ S N̄H2

V. Cis-*dichlorobis* (N^3, *2-aminothiazoline*) *platine* (II). — Ce complexe jaune brun précipite par addition d'une solution aqueuse chaude de K_2PtCl_4 (0,5 mmoles) à une solution aqueuse acidifiée par HCl 1 N du coordinat à pH 4; il est recristallisé à partir de DMF/eau.

Analyse %. — C 14,70 (14,6); H 2,45 (2,5); N 11,41 (11,3).

VI. Cis-*dichloro* (N^3.N. *2-aminothiazoline*) *platine* (II). — Il précipite progressivement, par la même méthode que plus haut, le pH étant ajusté cette fois à 8 (NH_4OH dilué). Le complexe brun-clair obtenu est insoluble. Il est lavé à l'eau puis séché à l'alcool et éther.

Analyse %. — C 9,79 (9,9); H 1,63 (1,7); N 7,60 (7,5).

Complexes avec la 2-méthylthiazoline. — Ce coordinat présente un seul centre actif, l'azote du cycle, et un seul complexe neutre est obtenu, quel que soit le pH.

VII. Cis-*dichlorobis* (N^3, *2-méthylthiazoline*) *platine* (II). — Une solution aqueuse de K_2PtCl_4 (0,5 mmoles) est ajoutée à une solution du coordinat dans l'acétone; la réaction est immédiate par chauffage, le précipité jaune-citron lavé à l'eau, acétone, éther, est recristallisé à partir de DMF/eau.

Analyse %. — C 20,40 (20,1); H 2,98 (2,9); N 5,95 (5,7).

Nous avons observé que dans la zone 4 000-600 cm^{-1} qui concerne surtout les modes de vibration propres aux coordinats, les spectres des complexes synthétisés restent semblables à ceux des coordinats libres, sauf pour les pics correspondant aux vibrations $\nu(N-H)$, $\delta(H-N-H)$ et $\nu(C=N)$. On constate ainsi que pour le composé

TABLEAU

Étude spectroscopique

	ν (N—H)	ν (H—N—H)	ν (C=N)	ν (Pt—Cl)	ν (Pt—N)
NH_2th	*3 270*	*1 653*	*1 591*	–	–
V. Pt $(NH_2th)_2Cl_2$..........	3 260	1 655	1 540	327,331	264
VI. Pt (NH_2th) Cl_2..........	3 150	1 620	1 540	318,327	251
CH_3th	–	–	*1 635*	–	–
VII. Pt $(CH_3th)_2Cl_2$..........	–	–	1 604	325,335	270

NH_2th = 2-aminothiazoline, CH_3th = 2-méthylthiazoline.

Pt $(NH_2th)_2Cl_2$ préparé à pH acide, les fréquences propres au groupe aminé, en particulier ν (NH_2), δ (HNH) etc., restent inchangées, alors que la ν (C=N) baisse de 50 cm^{-1}. Ceci confirme que la coordination a lieu uniquement par l'azote cyclique. Il en est de même pour le complexe avec la 2-méthylthiazoline, le *cis*-Pt $(CH_3th)_2Cl_2$ ([2]), ([3]).

A pH basique, la 2-aminothiazoline forme pont entre deux atomes de platine, par l'azote cyclique et l'azote de l'amine; on observe en effet un abaissement significatif de la fréquence de ν (N–H), ainsi que de la δ (H–N–H), tandis que la position de la ν (C=N) prouve que N_{cycl} reste coordonné. La possibilité pour le coordinat de se comporter en bidentate par ses 2 azotes vis-à-vis d'un même atome de platine semble peu probable, à cause du cycle à quatre chaînons extrêmement tendu et instable qui en résulterait.

Le domaine infrarouge lointain (600-50 cm^{-1}) nous a permis d'attribuer les modes d'élongation des liaisons platine-halogène. Nous observons pour tous les complexes 2 bandes d'intensité assez forte entre 320 et 340 cm^{-1}, attribuées aux modes ν_{as} et ν_s (Pt–Cl) d'une configuration *cis* [([4]), ([5])].

Les vibrations platine-coordinat ne sont pour l'instant que partiellement attribuées car dans la zone où elles sont attendues il est possible que des vibrations propres au coordinat ou qu'un mélange de modes apparaissent.

En nous basant sur les résultats parus dans la littérature pour des complexes analogues du platine [([6]), ([7])], et sur certaines séries de nos complexes où l'on a fait varier l'halogène par métathèse, nous pouvons cependant proposer que la ν (Pt–N) se situe dans la zone 230-270 cm^{-1}.

(*) Séance du 29 juillet 1974.

([1]) J. DEHAND et J. JORDANOV, *Comptes rendus*, 279, série C, 1974, p. 729.
([2]) D. DE FILIPPO, F. DEVILLANOVA, E. F. TROGU, G. VERANI, C. PRETI et P. VIGLINO, *Can. J. Chem.*, 51, (8), 1973, p. 1172.
([3]) E. A. ALLEN, N. P. JOHNSON, D. T. ROSEVEAR et W. WILKINSON, *J. Chem. Soc.*, (A), 1970, p. 2137.
([4]) J. R. ALLKINS et P. J. HENDRA, *J. Chem. Soc.*, (A), 1967, p. 1325.
([5]) D. M. ADAMS et P. J. CHANDLER, *J. Chem. Soc.*, (A), 1969, p. 588.
([6]) J. A. WEAVER, P. HAMBRIGHT, P. T. TALBERT, E. KANG et A. N. THORPE, *Inorg. Chem.*, 9, (2), 1970, p. 268.
([7]) M. PFEFFER, P. BRAUNSTEIN et J. DEHAND, *Spectrochim. Acta*, 30, A, 1974, p. 341.

Laboratoire associé au C. N. R. S. n° 134,
Université Louis Pasteur,
B. P. n° 296/R 8,
67008 *Strasbourg-Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réaction du β-chloro éthoxy carbène sur les éthers d'énols* [1]. Note (*) de MM. **Raymond Le Goaller** et **Jean-Louis Pierre**, transmise par M. Georges Champetier.

Une nouvelle voie d'accès aux dérivés de cyclopropanes diols est décrite.

Ce travail s'intègre à une étude générale des voies d'accès aux cyclopropane-diols [1]. Nous avons déjà rapporté les résultats obtenus, concernant d'une part l'application de la réaction de Simmons et Smith aux bis siloxy-1.2 alcènes (2 *a*), d'autre part la réduction pinacolique interne des β-dicétones (2 *b*).

Dans cette Note, nous abordons une troisième voie d'accès aux dérivés de cyclopropane-diols : l'addition des carbènes-éthers aux éthers d'énols.

O–R + R–O–CH: ⟶ CH O–R, O–R

La génèse et l'étude des carbènes éthers ont été effectuées par Schollkopf [3] qui, en particulier, a obtenu un diether cyclopropanique (seul exemple à notre connaissance de la voie envisagée) par réaction avec un éther d'énol.

Les chloroalcoxy carbènes ont été utilisés pour préparer des cyclopropanols, par addition aux alcènes [4]. Relativement faciles à préparer, ces carbènes étaient *a priori* plus intéressants que les alcoxy-carbènes proprement dits, car présentant la possibilité ultérieure de coupure. Nous rapportons ci-après nos travaux concernant les réactions du chloro éthoxy carbène sur les éthoxy et β-chloro éthoxy alcènes.

Les éthoxy-alcènes sont obtenus à partir des cétals correspondants :

R–C(=O)–CH₂–R' —CH(OEt)₃ / Et OH⟶ R–C(OEt)(OEt)–CH₂–R' —H⁺⟶ R(EtO)C=CH–R'

Nous avons ainsi obtenu les termes suivants (rendements à partir du cétal, celui-ci étant obtenu avec des rendements de l'ordre de 80 %) :

$CH_2=C(CH_3)(O-Et)$ (60%) ; $CH_2=C(tBu)(O-Et)$ (40%) ; 1-éthoxycyclohexène (O–Et) (50%)

Les β-chloro éthoxy alcènes n'ont pu être obtenus par réaction des composés carbonylés avec la chlorhydrine; nous n'avons également pas pu obtenir les β-chloro cétols par réaction de β-chloroformiate d'éthyle sur les composés carbonylés; finalement, la réaction d'échange entre cétols et chlorhydrine suivie de chauffage, en présence de $KHSO_4$, s'est avérée positive, le rendement réel de la réaction étant limité par le fait que l'énol

β-chloré forme un azéotrope avec la chlorhydrine, ce qui rend la séparation difficile.

$$\begin{matrix} R \\ R'-CH_2 \end{matrix} > C < \begin{matrix} O-Et \\ O-Et \end{matrix} \xrightarrow[-2\ Et\ OH]{+2\ Cl\ CH_2CH_2OH} \begin{matrix} R \\ R'-CH_2 \end{matrix} > C < \begin{matrix} O-CH_2-CH_2Cl \\ O-CH_2-CH_2-Cl \end{matrix} \xrightarrow[KHSO_4]{\Delta} \begin{matrix} R \\ O \end{matrix} > C = CH - R' \quad (O-CH_2-CH_2-Cl)$$

$CH_2=C(tBu)(O-CH_2-CH_2Cl)$ (20%) ; $CH_2=C(Ph)(O-CH_2-CH_2\,Cl)$ (20%) ; 1-(O-CH$_2$-CH$_2$-Cl)cyclohexène (60%)

La réaction du β-chloro éthoxy carbène préparé selon (3) sur les éthers d'énols précédents, a conduit aux résultats du tableau. On obtient effectivement les diesters cyclopropaniques attendus, accompagnés de sous produits :

– produit de duplication du carbène D :

$$Cl-CH_2-CH_2-O-CH=CH-O-CH_2-CH_2-Cl.$$

La formation du produit D ne peut être empêchée, quel que soit le mode opératoire.

TABLEAU

éther d'énol	Produits obtenus par addition de $Cl-CH_2-CH_2-O-CH$:
$CH_2=C(CH_3)(O-Et)$	cyclopropane (Me, OEt, O-CH$_2$-CH$_2$Cl) 8% (mélange cis-trans ; D (20%) ; $Me-CO-CH(Me)-O-CH_2-CH_2-Cl$ (5%)
$CH_2=C(tBu)(O-Et)$	cyclopropane (tBu, O-Et, O-CH$_2$-CH$_2$-Cl) 6% (mélange cis-trans dont 1 prépondérant) ; D (20%) ; Cetols non identifiés
1-(O-Et)cyclohexène	bicyclo (O-CH$_2$-CH$_2$-Cl, OEt) 10% ; D (20%) ; Pas d'autres produits
$CH_2=C(tBu)(O-CH_2-CH_2-Cl)$; $CH_2=C(Ph)(O-CH-CH_2-Cl)$; 1-(O-CH$_2$-CH$_2$Cl)cyclohexène	les rendements en produits cyclopropaniques, toujours formés, sont encore plus faibles bien que la formation de D soit moins importante, les sous produits sont nombreux

— produits provenant de l'ouverture du composé cyclopropanique (ce qui est aisément vérifié en replaçant ce dernier dans les conditions de la réaction). Cette réactivité des composés cyclopropaniques formés, semble être la seule limitation de la méthode qui s'avère peu intéressante sur le plan préparatif. Toutefois, elle nous a permis d'obtenir effectivement des précurseurs de cyclopropane diols, composés nouveaux et intéressants.

(*) Séance du 12 août 1974.

(1) *Cyclopropane diols* V; mémoires précédents (2).

(2) (*a*) M. Audibrand, R. Le Goaller et P. Arnaud, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 2322; (*b*) R. Le Goaller, M. Rougier, C. Zimero et P. Arnaud, *Tetrah. lett.*, 1969, p. 4193; (*c*) R. Le Goaller, J. L. Pierre et P. Arnaud, *O. M. R. Journal*, 1, 1969, p. 337; (*d*) R. Le Goaller, et J. L. Pierre, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 193.

(3) U. Schollkopf et E. Paust, *Chem. Ber.*, 98, 1965, p. 2221.

(4) C. H. De Puy, *Chem. Res.*, 1, 1968, p. 33 et références citées.

Laboratoire de Chimie organique,
Domaine Universitaire
de Saint-Martin-d'Hères,
B. P. n° 53,
38041 *Grenoble-Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des halogénures d'alcoyles sur quelques sels internes de la thiophosphorylcholine.* Note (*) de MM. **Nguyen Hoang-Phuong**, **Nguyen Thanh-Thuong** et **Pierre Chabrier**, présentée par M. Henri Normant.

La S-alcoylation des sels internes de la thiophosphorylcholine dérivés des « thiophosphoramides », nécessite la présence d'un sel de N-méthylpyridinium. Par contre, les sels internes dérivés des O alcoyl-thiophosphates réagissent sur le bromure de *p*-nitrobenzyle conduisant à un autre sel interne S-*p*.nitrobenzylé, en présence d'un sel de N-méthylpyridinium ou non.

Les phosphates et thiophosphates disubstitués (I) sont d'excellents agents nucléophiles vis-à-vis des halogénures d'alcoyles. C'est ainsi que l'on prépare la plupart des dérivés trisubstitués de formule (II) (réaction A).

$$\underset{\text{(I)}}{(A)(B)P(O)X^{-}} + \text{Hal R} \longrightarrow \underset{\text{(II)}}{(A)(B)P(=O)\text{–X R}} + \text{Hal}^{(-)} \qquad (A)$$

avec A, B = $\rangle$N—, RO, ArO, R, Ar, etc.

X = O, S.

Au cours d'une étude sur les sels internes de la thio-phosphorylcholine (III), ([1]), nous avons constaté que le comportement de ces composés vis-à-vis des halogénures d'alcoyles n'est pas le même que celui des thiophosphates disubstitués (I).

$$\underset{\text{(III)}}{A\text{–}P(=O)(S^{-})\text{–O CH}_2\text{ CH}_2\ \overset{+}{N}\text{ Me}_3}$$

Nous étudions dans cette Note l'action des sels internes (III) sur quelques halogénures d'alcoyles.

Sels internes dans lesquels A = R_1R_2N— (III *a*). — Les sels (III *a*) réagissent peu ou pas du tout sur les halogénures d'alcoyles même en milieu aprotique polaire (CH_3CN, O_2NCH_3, DMSO, etc.) et dans des conditions présumées favorables à la réaction d'alcoylation (T° = 80-90°C; RHal en excès de 100 %).

Par contre, en présence d'une petite quantité d'un sel tel que l'iodure de N-méthyl-pyridinium ou le bromure de N-méthylpyridinium, (choisis pour leur grande solubilité dans les solvants CH_3CN, O_2NCH_3) on obtient aisément les produits S-alcoylés (V) après quelques heures à reflux (tableau I).

Ce fait peut être imputé à la conformation des sels (III *a*). En effet, la présence d'un cation et d'un anion provenant d'un acide et d'une base forts, dans une même molécule, favorise, par attraction électrostatique, la formation d'une paire d'ions en solution

TABLEAU I

$$\text{A}-\underset{\underset{\text{O}}{\|}}{\text{P}}(\text{O}(\text{CH}_2)_2-\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_3)_3)(\text{S}^-) \;(\text{III}a) + \text{Hal R} \xrightarrow{\text{Hal}^-/\text{CH}_3\overset{+}{\text{N}}\text{C}_5\text{H}_5} \text{A}-\underset{\underset{\text{O}}{\|}}{\text{P}}(\text{O}(\text{CH}_2)_2-\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_3)_3/\text{Hal}^-)(\text{SR}) \;(\text{V})$$

A	Hal R	$Hal^-/CH_3\overset{+}{N}C_5H_5$ 10% molaire	Rdt % (V)	F °C	RMN ^1H (D_2O – DSS)
morpholino (O N–)	ICH_3	$I^-/CH_3\overset{+}{N}C_5H_5$	86,5	118 – 120	(CH_3SP) : $2,32.10^{-6}$ – 16 cps ; ($\overset{+}{N}Me_3$) : $3,28.10^{-6}$
"	$I\ CH_2\ CH_3$	"	92	110	(H_3C-$\underline{CH_2}$S) : $2,83.10^{-6}$ – 14,6 cps
"	$Br\ CH_2\ CH_3$	$Br^-/CH_3\overset{+}{N}C_5H_5$	91	104–107	
"	$Br\ CH\ (CH_3)_2$	"	45	–	(>CH-SP) : $3,4.10^{-6}$ (double résonance)
"	$Br\ CH_2-C_6H_5$	"	91	158	($-CH_2SP$) : $4,07.10^{-6}$ – 16,7 cps
"	$Br\ CH_2-C_6H_4-Br$	"	82	98 – 100	($-CH_2SP$) : $4,05.10^{-6}$ – 16,7 cps
$(CH_3)_2N-$	$Br\ CH\ (CH_3)_2$	"	50	–	
"	$Br\ CH_2-C_6H_5$	"	83	–	

dont la constante de dissociation doit être faible ou nulle. La conformation possible est un cycle dans lequel les charges positive et négative occupent successivement les deux sommets du cycle.

$$>\text{N}-\text{P}(\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-)(\text{O}\overset{\ominus}{\triangle}\text{S})\cdots\cdots\overset{+}{\text{N}}<$$

Une telle conformation a été trouvée pour la glycérylphosphorylcholine ([2]) et le phosphate de sérine ([3]) à l'état cristallin. Cette forme peut être maintenue en solution, notamment pour les sels internes (III *a*). Car d'une part, le groupement d'ammonium quaternaire, par son grand encombrement, est difficilement solvatable et d'autre part, l'effet mésomère (+ M) dû au doublet libre porté sur l'azote du substituant A renforce

$$(\text{III}a) + \text{Hal}^-/\text{CH}_3\overset{+}{\text{N}}\text{C}_5\text{H}_5 \underset{}{\overset{(\text{B})}{\rightleftharpoons}} >\text{N}-\text{P}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\overset{+}{\text{N}}\text{Me}_3/\text{Hal}^-)(\text{O}\triangle\text{S}/\text{CH}_3\overset{+}{\text{N}}\text{C}_5\text{H}_5) \;(\text{IV})$$

$$(\text{IV}) \xrightarrow[\text{(C)}]{\text{RHal}} >\text{N}-\underset{\underset{\text{O}}{\|}}{\text{P}}(\text{OCH}_2\ \text{CH}_2\ \overset{+}{\text{N}}\text{Me}_3/\text{Hal}^-)(\text{SR}) \;(\text{V})$$

la stabilité de la conformation cyclique. Ce qui expliquerait la faible réactivité des composés (III *a*) envers les halogénures d'alcoyles.

La présence d'un sel de N-méthylpyridinium provoquerait un certain déplacement (B) conduisant à l'intermédiaire (IV) qui, sous forme de thiophosphate disubstitué semblable à (I), réagit effectivement sur les halogénures d'alcoyles (réaction C).

Sels internes dans lesquels A = RO (III *b*). — Dans les mêmes conditions, en présence d'un sel de N-méthylpyridinium ou non, les sels (III *b*) réagissent sur les halogénures d'alcoyles tel que le bromure de *p*-nitrobenzyle en donnant un autre sel interne (VII) dont l'obtention peut s'expliquer par la formation de l'intermédiaire (VI) suivie d'une déalcoylation intramoléculaire.

(IIIb) + $O_2N-C_6H_4-CH_2Br$ → $RO-P(=O)(OCH_2CH_2\overset{+}{N}Me_3/Br^-)(SCH_2-C_6H_4-NO_2)$ (VI)

(VI) → BrR + $O_2N-C_6H_4-CH_2S-P(=O)(O^-)(OCH_2CH_2\overset{+}{N}Me_3)$ (VII)

Tableau II

$RO-P(OCH_2CH_2\overset{+}{N}(CH_3)_3)(O-S)$ (IIIb) + p. $NO_2C_6H_4CH_2Br$ → p. $NO_2C_6H_4CH_2SP(=O)(O^-)(O(CH_2)_2\overset{+}{N}(CH_3)_3)$ (VII)

R (IIIb)	$Br^-/CH_3\overset{+}{N}C_5H_5$ (% molaire)	solvant	Rdt % (VII) *
$(CH_3)_2CH$	10	CH_3CN	50
CH_3CH_2	10	"	80
CH_3CH_2	0	"	50
CH_3CH_2	0	CH_3CH_2OH	46

(*) F = 247°C avec décomposition :
RMN ^1H—(D_2O, DSS) : δ ($PSCH_2$) = 4,05.10^{-6} ; $J_{P\to H}$ = 14 cps.

Le tableau II montre que les rendements de la réaction varient selon la nature du radical A, celle du milieu réactionnel et la présence ou non de bromure de méthylpyridinium.

Ces faits montrent que les sels internes (III) qui semblent peu réactifs à l'état de pureté se comportent tout différemment en présence d'un sel dissocié même en faible proportion moléculaire.

(*) Séance du 2 septembre 1974.

(1) H. P. NGUYEN, T. T. NGUYEN, et P. CHABRIER, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 1465.

(2) S. ABRAHAMSSON et I. PASCHER, *Acta. Cryst.*, 1966, 21, p. 79-87.

(3) G. H. MC CALLUN, J. M. ROBERTSON et G. A. SIM, *Nature*, 1959, 184, p. 1863; S. P. DATTA et A. K. GRZYBOWSKI, *J. Chem. Soc.*, 1962, p. 3074.

Centre Marcel Delépine,
Chimie organique du phosphore,
C. N. R. S.-D. R. M. E.,
45045 *Orléans-La Source-Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation du chlorure et des esters phénoliques de l'acide chromone carboxylique-2 en milieu aprotique polaire.* Note (*) de MM. **Chan Chi** et **Pierre Nivière**, présentée par M. Henri Normant.

Le chlorure et les esters phénoliques de l'acide chromone carboxylique-2 peuvent être préparés en milieu HMPT ou dans un mélange acétonitrile-HMPT. Dans tous les cas, les rendements sont élevés. Ils sont très peu influencés par la nature ou la position des substituants portés par le noyau aromatique des phénols.

L'hexaméthylphosphorotriamide (HMPT) a été utilisé comme solvant pour faciliter l'estérification des acides encombrés stériquement ([1]). J.-F. Normant et collaborateurs ont utilisé ce solvant pour préparer des chlorures d'acides et des esters ([2]).

Nous avons utilisé une méthode comparable pour préparer le chlorure de l'acide chromone carboxylique-2 et plusieurs esters phénoliques de cet acide dont la synthèse a été décrite antérieurement ([3]). Le chlorure d'acide est obtenu par action de $SOCl_2$ sur l'acide dans les proportions stœchiométriques, à — 15°C, en présence d'un excès de HMPT.

COOH $\xrightarrow[-15°C]{SOCl_2}$ COCl

COCl $\xrightarrow{Ar\,OH}$ COOAr

Après cristallisation dans le cyclohexane on obtient des aiguilles blanches fondant à 110°C. Le rendement est voisin de 80 %.

En opérant dans ces conditions, on évite la formation parasite du chlorure de dichloro 4-4 chromène-2 carboxyle puis de la chloro-4 coumarine, réaction dominante lorsque l'halogénation est réalisée à chaud par action de $SOCl_2$ sur l'acide chromone carboxylique ([4]), on évite aussi les risques d'addition d'une molécule de chlorure de thionyle sur la double liaison en α du carboxyle.

Le HMPT se comporte comme un solvant basique qui facilite l'ionisation des composés phénoliques pour donner des paires d'ions et la dissociation de ces derniers avec solvatation du proton; le solvant augmente ainsi le caractère anionique du phénolate qui devient très réactif.

Les esters sont obtenus en ajoutant au milieu de préparation du chlorure d'acide, à une température convenable, les phénols dissous au préalable dans la quantité minimale de HMPT.

Au cours de l'estérification, le HCl libéré est fixé par HMPT pour donner un complexe HMPT-HCl qui n'intervient pas dans la réaction ([5]).

Pour étudier l'influence éventuelle de la nature et de la position des substituants portés par le noyau aromatique des phénols sur les rendements de la réaction d'estérification, nous avons préparé les composés suivants :

Ar	F (°C)	Température (°C) d'estérification	Rdt %
Naphtyl-1	136	0	82
Naphtyl-2	156	0	77
o-$CH_3C_6H_4$	125	—10	80
m-$CH_3C_6H_4$	115	—10	82
p-$CH_3C_6H_4$	101	—10	81
o-$CH_3OC_6H_4$	134	— 5	82
m-$CH_3OC_6H_4$	128	— 5	87
p-$CH_3OC_6H_4$	119	— 5	78
o-$NO_2C_6H_4$	166	— 5	65
m-$NO_2C_6H_4$	232	— 5	82
p-$NO_2C_6H_4$	228	— 5	87
o-$OHCC_6H_4$	150	—10	80
o-$CH_3COC_6H_4$	118	—10	75
o-$CH_3OOCC_6H_4$	160	—10	71
o-CH_3CO, *p*-ClC_6H_4	175	—10	85

Les températures d'estérification ont été déterminées pour obtenir le rendement maximal.

Ces résultats montrent que les rendements dépendent peu de la nature des substituants portés par le noyau aromatique des phénols et que, pour un même substituant, la position qu'il occupe n'a pratiquement pas d'influence. Seule, l'estérification de l'*o*-nitrophénol paraît plus difficile, la liaison H intramoléculaire peut, en effet, gêner l'augmentation d'acidité du phénol, l'effet stérique et l'effet de champ peuvent aussi rendre plus difficile l'approche des entités réactives.

Nous avons préparé le chlorure d'acide et les esters de phénol en utilisant l'acétonitrile comme milieu réactionnel. Pour des conditions expérimentales identiques, nous avons observé que les vitesses de réaction étaient beaucoup plus faibles et que les rendements ne dépassaient guère 40 % après plusieurs jours de réaction. Par addition d'un équivalent de HMPT au milieu, on retrouve une vitesse de réaction comparable à celle qui est observée en milieu HMPT pur. On note une accélération identique de l'estérification en ajoutant un deuxième équivalent de HMPT avant O-acylation.

Dans ces conditions, les rendements en chlorure d'acide et en ester sont identiques à ceux qui sont obtenus lorsque ces réactions sont effectuées en milieu HMPT pur.

(*) Séance du 2 septembre 1974.

(1) P. E. Pfeffer, T. A. Toglia, P. A. Barr, J. Schmeltz et L. B. Silbert, *Tetrahedron Letters*, 1970, p. 4063.
(2) J. F. Normant et H. Deshayes, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1972, p. 2854.
(3) P. Nivière, P. Tronche et J. Couquelet, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1965, p. 3658.
(4) V. A. Zagorewskii, D. A. Zykov et L. P. Pronina, *J. Gen. Chem. U. S. S. R.*, 30, 1960, p. 3074.
(5) J. F. Normant, H. Deshayes, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1969, p. 1001.

Laboratoire de Chimie organique thérapeutique,
Université de Tours,
2 bis, boulevard Tonnelé,
37000 Tours.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Emploi de l'« AMAC » dans la préparation de nouveaux dérivés insolubles de la trypsine.* Note (*) de MM. **Éric Brown**, **Francis Minier** et **Roger Joyeau**, présentée par M. Henri Normant.

L'« AMAC » est un nouveau support macromoléculaire réticulé qui gonfle dans l'eau en formant un gel. Ce polymère possède des groupements fonctionnels, du type chlorure d'acide carboxylique, qui sont susceptibles de réagir sur les groupements aminés libres de la trypsine, pour conduire à des combinaisons insolubles enzyme-support présentant une activité enzymatique élevée.

Un nombre assez important de supports macromoléculaires insolubles sont actuellement utilisés ([1]), et certains commercialisés ([2]), dans le but d'immobiliser les enzymes. La plupart d'entre eux nécessitent une « activation » préalable au moyen d'une molécule bifonctionnelle (telle que le glutaraldéhyde ou la *s*-trichlorotriazine) qui joue le rôle d'agent de réticulation entre l'enzyme et le support.

En ce qui nous concerne, nous avons cherché à réaliser un polymère facilement accessible par synthèse, à l'aide de produits de départ simples et bon marché. Ce nouveau support, appelé « AMAC » ([3]), présente des groupements chlorures d'acide $-COCl$, ainsi que de nombreux groupements hydrophiles. Ce copolymère réticulé est insoluble dans l'eau tout en possédant une excellente capacité de gonflement qui lui permet de former des gels.

Les groupements $-COCl$ de ce support sont susceptibles de réagir en milieu aqueux tamponné sur les groupements aminés libres des enzymes pour donner des dérivés insolubles enzyme-polymère selon la réaction probable [([4]), ([5])] :

$$\underset{\substack{\text{« AMAC »}\\ \text{(insoluble)}}}{\text{Pol}-\text{COCl}} + \underset{\text{(soluble)}}{\text{H}_2\text{N}-\text{Enz}} \rightarrow \underset{\text{(insoluble)}}{\text{Pol}-\text{CONH}-\text{Enz}} + \text{HCl}$$

L'immobilisation de la trypsine a été réalisée en agitant pendant 18 h une suspension de 100 mg de polymère « AMAC » dans 5 cm^3 de solution tampon phosphate 0,2 M à pH 7,5 contenant 10 mg de trypsine cristallisée. Les dérivés obtenus sont lavés par centrifugation, et en plusieurs fois, avec une solution de NaCl M puis avec de l'eau distillée. Ils sont conservés à l'état lyophilisé. Les activités enzymatiques des dérivés insolubles et des filtrats sont mesurées au pH-stat, à pH 8 et à 25°, par titrage à la soude 0,1 N de l'acide carboxylique libéré par hydrolyse enzymatique du chlorhydrate de *N*-benzoyl (L) arginine éthyl ester (BAEE). La masse de protéine présente dans le surnageant est déterminée selon la méthode de Folin ([6]).

Nous avons ainsi pu constater que la masse de trypsine fixée variait de 40 à 60 mg par gramme de support, ce qui correspond à un taux de fixation de 40 à 60 %, en définissant ce taux comme le rapport de la masse d'enzyme immobilisée à la masse d'enzyme mise en œuvre lors de la réaction de fixation. L'activité résiduelle spécifique (AER) de l'enzyme présente sur le dérivé insoluble est donnée par le rapport de la masse d'enzyme native, ayant même activité que le dérivé insoluble, à la masse totale d'enzyme fixée. Dans ces conditions, les dérivés insolubles présentaient une AER variant de 40 à 65 %, valeurs relativement élevées pour une enzyme comme la trypsine.

Le copolymère « AMAC » semble donc être un produit intéressant pour la fixation des enzymes holoprotéiques. Il convient de souligner ici que *ce nouveau support est utilisable tel quel sans activation préalable*, contrairement à la plupart des supports décrits (« Enzacryl », « sephadex », agarose, etc.). En outre, le copolymère « AMAC » présente une bonne stabilité dans le temps, ce qui est très important sur le plan pratique. Enfin, nous avons observé que les dérivés insolubles préparés conservaient intégralement leur activité enzymatique après six mois de stockage à 2° sous forme lyophilisée.

(*) Séance du 9 septembre 1974.

(1) E. Brown et A. Racois, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 4613.
(2) E. Brown et F. Minier, Travaux à paraître.
(3) E. Brown, M. Paulouin et F. Minier, Travaux non publiés.
(4) K. Maekawa, *Brevet Japonais*, n° 6 810 986 du 8 mai 1968; *Chem. Abstr.*, 69, 1968, p. 83703 e.
(5) N. Grubhofer et L. Schleith, *Naturwiss.*, 40, 1953, p. 508.
(6) O. Folin et V. Ciocalteu, *J. Biol. Chem.*, 73, 1927, p. 627.

Laboratoire de Synthèse totale de Produits naturels,
E. R. A. n° 394,
Faculté des Sciences,
route de Laval,
B. P. n° 535,
72017 *Le Mans-Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Effets isotopiques dans la phénylation radicalaire de la deutério-3 méthyl-4 pyridine*. Note (*) de Mme **Simone Vidal**, M. **Jean Court** et Mme **Jane-Marie Bonnier**, présentée par M. Henri Normant.

La phénylation radicalaire, par le peroxyde de benzoyle, de la deutério-3 méthyl-4 pyridine conduit à un effet isotopique apparent de 3,7; cet effet s'annule en présence d'agent oxydant. La composition isotopique du substrat avant et après réaction montre que l'effet isotopique observé n'est pas dû à la réversibilité de l'addition du radical phényle sur le subtsrat.

La phénylation radicalaire des substrats aromatiques se fait en deux étapes ([1]) : il y a formation d'un complexe intermédiaire suivi de son oxydation. Des réactions secondaires peuvent également se produire, elles sont dues soit à la dimérisation et à la disproportion des complexes σ intermédiaires ([2]) soit à la réversibilité de l'addition du radical phényle sur le substrat ([3]).

Nous avons montré précédemment ([4]) que l'étude de la réactivité radicalaire de la méthyl-4 pyridine pouvait être faussée par ces réactions secondaires lorsque le peroxyde de benzoyle est utilisé seul. Nous poursuivons ce travail par la mesure de l'influence de la substitution d'un hydrogène par un deutérium en étudiant la phénylation radicalaire de la deutério-3 méthyl-4 pyridine.

Résultats expérimentaux. — La deutério-3 méthyl-4 pyridine a été préparée en hydrolysant avec de l'eau lourde le dérivé lithié obtenu par un échange brome-lithium entre la bromo-3 méthyl-4 pyridine ([5]) et le *n* butyl-lithium. Par suite d'un échange entre un atome d'hydrogène du méthyle et le lithium ([6]) cette synthèse conduit à la formation d'un faible pourcentage de produit bideutérié. Cet échange est confirmé par la formation de environ 10 % de pentyl-4 pyridine par rapport à la méthyl-4 pyridine. Cependant cette réaction ne perturbe pas les résultats car on n'obtient pas de méthyl-4 pyridine mono-deutériée sur le méthyle. (Si la réaction ne s'effectue que sur le méthyle, on obtient la bromo-3 méthyl-4 pyridine deutériée.)

Schéma I

La phénylation radicalaire de la deutério-3 méthyl-4 pyridine a été effectuée en utilisant soit le peroxyde de benzoyle seul (milieu peu oxydant), soit le peroxyde en présence de nitrobenzène (milieu oxydant).

Les compositions isotopiques (tableau I) de la méthyl-4 pyridine et de la phényl-3 méthyl-4 pyridine séparée par chromatographie en phase gazeuse ont été déterminées respectivement par la mesure des pics de masse 93, 94, 95 et 169, 170, 171 obtenus par spectrométrie de masse en basse tension d'ionisation (10 à 11 V).

TABLEAU I

Conditions réactionnelles	Composés	% de composé non deutérié	% de composé monodeutérié	% de composé bideutérié
Milieu peu oxydant ([a])...	Me-4 pyridine	5,1 ± 0,5	93,4 ± 0,5	1,5 ± 0,5
	Ph-3 Me-4 pyridine (expérimentale)	26,2 ± 0,5	71,8 ± 0,5	2 ± 0,5
	Ph-3 Me-4 pyridine (calculée stat. ([c])	51,8 ± 0,5	47,45 ± 0,5	0,75 ± 0,5
Milieu oxydant ([b])......	Me-4 pyridine	3,6 ± 0,5	92,3 ± 0,5	4,1 ± 0,5
	Ph-3 Me-4 pyridine (expérimentale)	49,1 ± 0,5	49,1 ± 0,5	1,7 ± 0,5
	Ph-3 Me-4 pyridine (calculée stat.) ([c])	49,75 ± 0,5	48,2 ± 0,5	2,05 ± 0,5

([a]) 1/800[e] de mole de peroxyde de benzoyle, 1/40[e] de mole de deutério-3 méthyl-4 pyridine, 25 ml de benzène sont maintenus à 80°C pendant 48 h en présence d'un courant d'azote de 20 ml/mn. Le rendement en phényl-3 méthyl-4 pyridine est d'environ $2{,}3.10^{-2}$ mole par mole de peroxyde.

([b]) Mêmes conditions qu'en ([a]) mais suppression du courant d'azote et addition de 0,25 g de nitrobenzène (1 g par gramme de peroxyde) le rendement en phényl-3 méthyl-4 pyridine est d'environ 4.10^{-2} mole/mole de peroxyde.

([c]) Les compositions isotopiques sont calculées en supposant un effet isotopique égal à 1.

Afin d'étudier la variation de la composition isotopique du substrat, un même échantillon de deutério-3 méthyl-4 pyridine a été soumis 15 fois à l'action du peroxyde de benzoyle. Les compositions isotopiques sont réunies dans le tableau II.

TABLEAU II

Conditions réactionnelles	Composés	% de composé non deutérié	% de composé monodeutérié	% de composé bideutérié
Milieu oxydant..............	Me-4 pyridine initiale	3,6 ± 0,5	92,3 ± 0,5	4,1 ± 0,5
	Me-4 pyridine après réaction	4,1 ± 0,5	92,2 ± 0,5	3,7 ± 0,5
Milieu peu oxydant..........	Me-4 pyridine initiale	5,1 ± 0,5	93,4 ± 0,5	1,5 ± 0,5
	Me-4 pyridine après réaction	6,0 ± 0,5	91,2 ± 0,5	2,8 ± 0,5

DISCUSSION. — L'examen des résultats en milieu oxydant (tableau I) permet de calculer un effet isotopique apparent de 3,7 ± 0,4.

L'attaque du phényle en position β de la deutério-3 méthyl-4 pyridine aura lieu soit sur un carbone portant un hydrogène (σ_I) soit sur un carbone portant un deutérium (σ_{II}). Nous pouvons penser que l'effet isotopique secondaire de cette étape est négligeable. Par contre, si les vitesses des réactions secondaires (k_s) sont du même ordre de grandeur que la vitesse d'oxydation le fait de remplacer l'hydrogène par un deutérium modifie l'importance relative de ces deux vitesses (schéma I).

L'enrichissement observé en phényl-3 méthyl-4 pyridine deutériée par rapport au calcul statistique montre que k_H est nettement supérieur à k_D ([7]). Eliel ([8]) observait un effet isotopique de 6,6 lors de la décomposition du peroxyde de benzoyle dans le benzène deutérié.

Ces résultats mettent en évidence l'importance de l'étape d'oxydation dans la phénylation radicalaire lorsque l'agent oxydant n'est pas en concentration suffisante. L'importance relative des étapes conduisant aux réactions secondaires et des étapes conduisant à la formation de biaryles varie selon la nature de l'atome arraché au cours de l'oxydation. Nous pouvons penser que les vitesses relatives de ces deux étapes peuvent aussi être modifiées par la position dans la molécule de l'hydrogène arraché ce qui conduit à des mesures erronées des pourcentages d'isomères comme nous l'avons observé au cours des travaux précédents [4].

En présence d'agent oxydant [1 g de nitrobenzène par gramme de peroxyde [9]] la vitesse d'oxydation devient supérieure aux vitesses des réactions secondaires, nous n'observons pas d'effet isotopique ($k_H/k_D = 1$), la composition isotopique de la phényl-3 méthyl-4 pyridine mesurée expérimentalement étant proche de la valeur statistique. Ceci permet de vérifier que le nitrobenzène, à la concentration utilisée, permet d'éliminer les réactions secondaires des complexes σ. De plus, il apparaît parfaitement justifié de négliger les effets isotopiques secondaires durant l'addition du radical phényle.

Les réactions secondaires des complexes σ peuvent être dues — soit aux réactions des complexes σ sur eux-mêmes (dimérisation, disproportion) [2] — soit à la réaction inverse de la formation du complexe σ, la réversibilité de la formation du complexe σ entraînant alors un enrichissement en produit deutérié du mélange initial (schéma II).

Schéma II

Les résultats (tableau II) permettent de tester cette deuxième hypothèse. En milieu oxydant la composition isotopique ne change pas de façon significative, ce résultat confirme que, dans les conditions utilisées, les complexes intermédiaires sont intégralement transformés en dérivés phénylés. De plus, il met en évidence qu'au cours des phénylations successives il n'y a pas de réactions d'échange hydrogène-deutérium et que, par conséquent, ce type de réaction n'interfère pas avec le phénomène étudié. En milieu peu oxydant on n'observe pas d'enrichissement en produit monodeutérié ce qui élimine la possibilité d'une addition réversible du radical phényle sur le sommet 3 de la méthyl-4 pyridine. Ce résultat est en accord avec les travaux de Eliel [8] relatifs au benzène; il confirme la stabilité de la liaison C-phényle dans le complexe σ [10] et constitue un argument supplémentaire pour réfuter la proposition de Kobayashi [3]. Il faut noter cependant que la composition isotopique après réaction diffère de la composition initiale, l'écart est trop important pour être

attribué uniquement aux erreurs expérimentales. Actuellement nous ne sommes pas en mesure de justifier cette modification.

Nous poursuivons ce travail en effectuant une étude similaire sur la deutério-2 méthyl-4 pyridine, étude qui nous permettra de préciser les différences existant entre les complexes σ résultant de l'attaque des sommets 2 et 3 de la méthyl-4 pyridine par le radical phényle.

Les analyses par spectrométrie de masse ont été effectuées par M. J. Ulrich (Section d'études et d'analyses physico-chimiques au Centre d'Etudes nucléaires de Grenoble).

(*) Séance du 9 septembre 1974.

(1) G. H. Williams et D. H. Hey, *Adv. in Free Radical Chemistry*, 2, Logos Press, 1967, p. 47.
(2) F. de Tar et J. Long, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 4742.
(3) M. Kobayashi, H. Minato et N. Kobori, *Bull. Soc. Chim. Jap.*, 42, 1969, p. 2738.
(4) S. Vidal, J. Court et J. M. Bonnier, *JCS Perkins*, II, 1973, p. 2071.
(5) D. E. Pearson, W. W. Hargrove, J. K. T. Chow et B. R. Suthers, *J. Org. Chem.*, 26, 1961, p. 789.
(6) O. F. Beumel, W. N. Smith et B. Rybalka, *Synthesis*, 1974, p. 43.
(7) A. Fry, *Chem. Soc. Rev.*, 1, 1972, p. 163.
(8) E. L. Eliel, S. Meyerson, Z. Welvart et S. H. Wilen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, p. 2936, 1960.
(9) G. R. Chalfont, D. H. Hey, K. S. Y. Liang et M. J. Perkins, *J. Chem. Soc.*, (B), 1971, p. 233.
(10) D. J. Atkinson, M. J. Perkins et P. Ward, *J. Chem. Soc.*, (C), 1971, p. 3240.

Université scientifique et médicale de Grenoble,
Laboratoire de Chimie générale,
B. P. n° 53,
Centre de tri,
38041 *Grenoble-Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des composés organomagnésiens mixtes sur les pyrones*-2. Note (*) de M. **Paul Lhoste**, Mlle **Michelle Moreau** et M. **Jacques Dreux**, présentée par M. Henri Normant.

L'existence d'une association pyrone-2 halogénure de magnésium a été montrée par des études cinétiques et spectrales (ultraviolettes et infrarouges). Ceci permet d'envisager pour la première étape de la réaction entre les pyrones-2 et les composés organomagnésiens mixtes la formation d'un complexe intermédiaire.

Les études [(1), (2)] portant sur l'action des composés organomagnésiens mixtes sur les pyrones-2 nous ont permis de proposer un mécanisme dont nous cherchons à vérifier les différentes étapes. Nous avons voulu notamment vérifier si la première étape de la réaction passait par un complexe pyrone-réactif de Grignard comme cela a été signalé avec les cétones [(3), (4)].

Anteunis [(5), (6)] a montré que la réaction du bromure de méthylmagnésium sur la pinacolone suit une loi du troisième ordre : $V = k_3$ (Pinacolone) $(CH_3MgBr)^2$ alors qu'en présence d'une quantité stœchiométrique de bromure de magnésium la vitesse de la réaction obéit à une loi du deuxième ordre : $V = k_2$ (Pinacolone) (CH_3MgBr) en accord avec le schéma réactionnel suivant :

$$\text{Cétone} + MgBr_2 \rightleftarrows \text{Complexe (cétone-}MgBr_2\text{)}$$

$$\text{Complexe (cétone-}MgBr_2\text{)} + CH_3MgBr \rightarrow \text{Produit} + MgBr_2$$

Nous avons étudié la cinétique de la réaction de la diméthyl-4.6 pyrone-2 **1** avec l'iodure de méthylmagnésium qui conduit à la formation de tétraméthyl-2.2.4.6 2 H-pyranne **5** et de triméthyl-2.2.6 méthylène-4 dihydro-3.4 2 H-pyranne **6** par l'intermédiaire de l'hydroxy-6 tétraméthyl-2.2.4.6 dihydro-5.6 2 H-pyranne **4** [(7), (8)].

La réaction est effectuée dans un bain thermostaté à 0°C. Après hydrolyse, le mélange réactionnel est analysé en chromatographie en phase vapeur (colonne de « Carbowax » 20 M sur « Chromosorb » W). La détermination de l'ordre de la réaction est établie par la méthode différentielle. Lorsque l'on fait réagir une mole de pyrone sur deux moles de réactif de Grignard (0,65 mole/l), la réaction est d'ordre global sept. Il n'a pas été possible de déterminer l'ordre initial de la réaction, mais en utilisant un grand excès de réactif de Grignard (40 moles pour une mole de pyrone), la réaction est d'ordre deux. En ajoutant au préalable une solution d'iodure de magnésium à la pyrone, la réaction avec l'iodure de méthylmagnésium suit une loi d'ordre global cinq.

Étant donné la complexité rencontrée pour de telles études dans le cas des cétones (9), il n'est pas surprenant d'obtenir un ordre élevé lors de l'action d'un ester cyclique sur un composé organomagnésien, cette réaction impliquant plusieurs étapes. Toutefois, la décroissance de l'ordre de la réaction en présence d'iodure de magnésium montre que cet halogénure remplace la première molécule de réactif de Grignard en se complexant avec la pyrone :

$$\text{Pyrone} + MgI_2 \rightarrow \text{Complexe (Pyrone-}MgI_2\text{)}$$

$$\text{Complexe (Pyrone-}MgI_2\text{)} + CH_3MgI \rightarrow \text{Produit} + MgI_2.$$

Si l'étude des complexes pyrones-réactifs de Grignard est rendue difficile du fait de leur courte durée de vie, par contre les complexes pyrones-halogénures de magnésium sont stables et ont pu être étudiés.

La spectrométrie ultraviolette permet notamment de mettre en évidence l'existence de tels complexes entre les dérivés carbonylés et les réactifs de Grignard. C'est ainsi que Smith et Billet [(10), (11)] étudient les cinétiques de l'addition de la *p*-(méthylthio)-acétophénone sur le diméthylmagnésium d'une part et le bromure de méthylmagnésium d'autre part à l'aide d'un spectrophotomètre à déroulement rapide. Ces auteurs observent l'apparition de bandes d'absorption à 337 nm ($(CH_3)_2Mg$) et à 336 nm (CH_3MgBr), bandes qu'ils attribuent à la formation de complexes.

Ne disposant pas d'un tel appareillage, seule l'étude ultraviolette du complexe pyrone-bromure de magnésium a pu être effectuée. Pour tester notre méthode nous avons repris l'étude de Smith et Billet en examinant le complexe *p*-(méthylthio)-acétophénone bromure de magnésium, formé en ajoutant une solution éthérée de bromure de magnésium à cette cétone dissoute dans l'éther. On observe dans ce cas l'apparition d'une bande à 338 nm en accord avec les résultats précédents. La même méthode est appliquée à la diméthyl-4.6 pyrone-2 qui présente alors une bande supplémentaire à 325 nm due à l'association pyrone-bromure de magnésium.

Par spectrométrie infrarouge, on a pu montrer également l'existence de tels complexes dans le cas des cétones [(12), (13)] et des esters (12).

Ici encore, seul le complexe pyrone-2/bromure de magnésium a pu être examiné. La solution éthérée de bromure de magnésium (concentration globale utilisée : environ 0,9 mole/l) se sépare en deux phases persistant à l'addition d'une quantité stœchiométrique de diméthyl-4.6 pyrone-2 en solution éthérée. La bande de vibration de valence ν (C=O) de la solution éthérée de diméthyl-4.6 pyrone-2 observée à 1 745 cm^{-1} est déplacée à 1 682 cm^{-1} en présence de bromure de magnésium. La spectrométrie infrarouge montre que la couche inférieure contient le complexe qui n'existe qu'à très faible concentration dans la phase supérieure. Dans ces deux phases il n'y a plus de bande carbonyle libre. Nous avons observé un abaissement de fréquence similaire de la vibration ν (C=O) pour une série de pyrones-2 en présence de bromure de magnésium. Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

Pyrone-2	$\nu_{C=O}$ (cm^{-1}) solution dans l'éther	$\nu_{C=O}$ (cm^{-1}) solution en présence de $MgBr_2$	$\Delta\nu_{C=O}$ (cm^{-1})
Méthyl-4 pyrone-2	1 740	1 672	68
Phényl-6 pyrone-2	1 750	1 677	73
Diméthyl-4.6 pyrone-2	1 745	1 682	63
Diphényl-4.6 pyrone-2	1 742	1 665	77
Diméthyl-5.6 phényl-3 pyrone-2	1 727	1 662	65

Nous poursuivons l'étude du mécanisme réactionnel par la détermination de la stéréochimie de l'anion alcoolate-énolate **2** afin de déterminer son influence sur l'équilibre cétol **3** ⇄ pyrannol **4**.

(*) Séance du 9 septembre 1974.

(1) J.-P. Montillier, J. Royer et J. Dreux, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 1956.
(2) M. Trolliet, R. Longeray et J. Dreux, *Tetrahedron*, 30, 1974, p. 163.
(3) J. Meisenheimer et J. Casper, *Chem. Ber.*, 54, 1921, p. 1655.
(4) C. G. Swain et H. B. Boyles, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 870.
(5) M. Anteunis, *J. Org. Chem.*, 26, 1961, p. 4214.
(6) M. Anteunis, *J. Org. Chem.*, 27, 1962, p. 596.
(7) P. Rouillier, D. Gagnaire et J. Dreux, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 689.
(8) A. Duperrier et J. Dreux, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 34.
(9) E. C. Ashby, J. Laemmle et H. M. Neumann, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94, 1972, p. 5421.
(10) S. G. Smith et J. Billet, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 6948.
(11) J. Billet et S. G. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 4108.
(12) T. Holm, *Acta Chem. Scand.*, 19, 1965, p. 1819.
(13) C. Georgoulis, B. Gross, J. C. Ziegler, et C. Prevost, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1465.

Université Claude Bernard,
Département de Chimie organique,
Laboratoire
de Synthèse organique,
43, *boulevard du* 11-*Novembre*-1918,
69621 *Villeurbanne.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la synthèse de α et β hydrindénones.* Note (*)
de MM. **Marcel Bertrand**, **Jean-Pierre Dulcère**, **Jacques Grimaldi** et **Max Malacria**, présentée par M. Henri Normant.

L'oxydation par l'acide *p*-nitroperbenzoique de triènes-1.2.4 de structure choisie, permet d'obtenir des composés ayant le squelette de l'α ou de la β hydrindénone.

L'oxydation par les peracides de triènes-1.2.4 acycliques de structure convenablement choisie conduit à des cyclopenténones conjuguées avec de hauts rendements [([1]), ([2])]. Il y a tout lieu de penser que la réaction est utilisable pour la synthèse de système à deux carbocycles condensés, dont l'un est obligatoirement un cycle à cinq carbones. Si l'autre est un cycle à six carbones, par exemple, on doit aboutir à un produit possédant le squelette des hydrindénones. Ce résultat est prévisible si l'on admet que l'oxydation d'un triène-1.2.4 cyclique tel que le diméthyl-1.3 cyclohexényl-1 allène **2** *a* suit le mécanisme proposé pour l'oxydation des triènes-1.2.4 à chaîne ouverte [([1]), ([2])], (schéma 1).

2a — peracide → ⇌ ⇌ ← 3a

Schéma 1

Si cette hypothèse est correcte, le principal problème se situe au niveau de la synthèse des substrats de base. On peut imaginer deux types de substrats, soit **2** *a* et **2** *b*, susceptibles de conduire respectivement à une β ou à une α hydrindénone.

1. Synthèse des triènes-1.2.4 (**2** *a* et **2** *b*). — La méthode générale de synthèse de triènes-1.2.4 à chaîne ouverte ([3]) est inapplicable ici; mais on peut utiliser la voie développée récemment par Dulcère et Gore ([4]) et traiter un chloro-ényne de structure adéquate [substrat dont la synthèse est relativement aisée suivant ([5])], par l'iodure de méthylmagnésium.

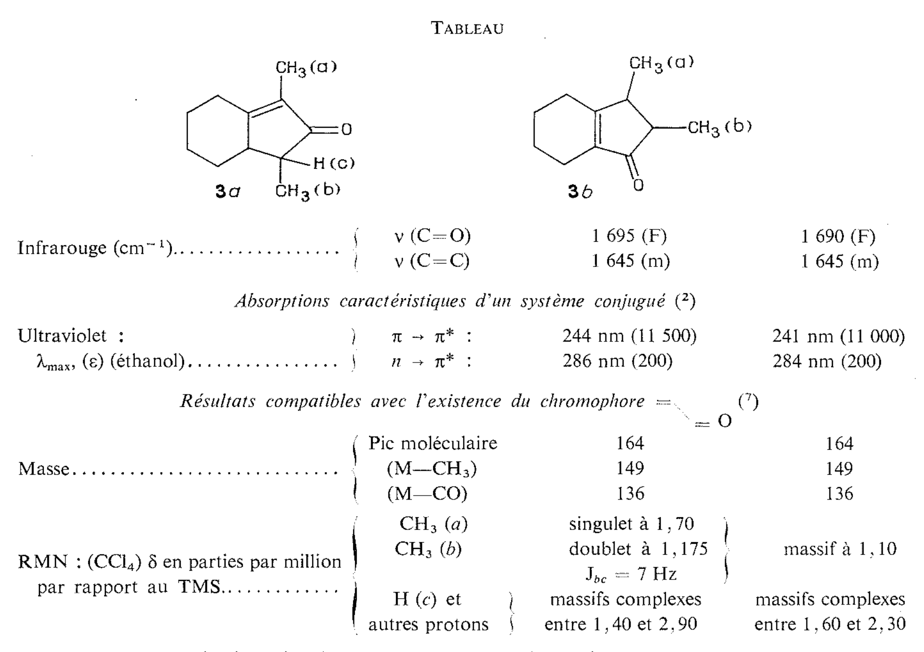
2a 2b

2. Époxydation. — Les triènes 2 *a* et 2 *b* étant des composés peu stables, il est préférable de les traiter immédiatement dans le milieu (éther) dans lequel ils sont obtenus.

Leur oxydation est effectuée au moyen de l'acide *p*-nitroperbenzoïque suivant la méthode décrite pour la préparation de l'oxyde de styrène [(2), (6)].

On obtient ainsi respectivement à partir des triènes **2** *a* et **2** *b*, la β hydrindénone **3** *a* et l'α hydrindénone **3** *b* avec un rendement moyen de 50 %. Ce sont des produits stables, qui peuvent être isolés à l'état pur par CPV (colonne de « Carbowax » 20 M à 20 % sur chromosorb P, chauffée à 150°C). Leur identification repose sur l'étude de leurs données spectroscopiques qui sont résumées dans le tableau.

TABLEAU



		3 *a*	3 *b*
Infrarouge (cm^{-1})	ν (C=O)	1 695 (F)	1 690 (F)
	ν (C=C)	1 645 (m)	1 645 (m)
Absorptions caractéristiques d'un système conjugué (2)			
Ultraviolet : λ_{max}, (ε) (éthanol)	π → π* :	244 nm (11 500)	241 nm (11 000)
	n → π* :	286 nm (200)	284 nm (200)
Résultats compatibles avec l'existence du chromophore =\ =O (7)			
Masse	Pic moléculaire	164	164
	(M—CH_3)	149	149
	(M—CO)	136	136
RMN : (CCl_4) δ en parties par million par rapport au TMS	CH_3 (*a*)	singulet à 1,70	massif à 1,10
	CH_3 (*b*)	doublet à 1,175 J_{bc} = 7 Hz	
	H (*c*) et autres protons	massifs complexes entre 1,40 et 2,90	massifs complexes entre 1,60 et 2,30

Dans tous les cas les intensités intégrées sont en accord avec la structure proposée.

L'oxydation par les peracides de triènes-1.2.4 à motif cyclohexénique constitue donc une méthode de synthèse très directe des α et β hydrindénones. Appliquée à des substrats plus élaborés que les composés **2** *a* et **2** *b*, la réaction décrite ici, suivie d'une addition en -1.4 dans les conditions décrites dans (8), peut constituer une méthode de fermeture du cycle D sur un fragment stéroïdique.

(*) Séance du 9 septembre 1974.

(1) J. GRIMALDI et M. BERTRAND, *Tetrahedron Letters*, 1969, p. 3269.
(2) J. GRIMALDI et M. BERTRAND, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 957.
(3) J. GRIMALDI et M. BERTRAND, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 947.
(4) J. GORE et J.-P. DULCÈRE, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 1972, p. 866.
(5) J.-P. DULCÈRE, *Doctorat de spécialité*, Marseille, 1971, p. 6.
(6) A. I. VOGEL, *Practical Organic Chemistry*, 3e éd., LONGMANS, London, 1956, p. 893.
(7) E. A. BRAUDE et F. C. NACHOD, *Determination of Organic Structure by Physical Methods*, Academic Press, New York, 1955, p. 155.
(8) A. J. BIRCH et R. ROBINSON, *J. Chem. Soc.*, 1943, p. 501.

Laboratoire associé au C. N. R. S. n° 109,
3, place Victor-Hugo,
13003 Marseille.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Introduction de chaînons à fonction carboxylique terminale en série stéroïde : préparation de deux nouveaux antigènes de l'œstrone et de l'œstradiol.* Note (*) de Mlle **Monique Linder** et M. **Roméo Emiliozzi**, transmise par M. Léon Velluz.

Dans le cadre de l'étude des antigènes à partie haptène stéroïde, la préparation de deux nouveaux dérivés, de l'œstrone et de l'œstradiol, est décrite. Ces deux haptènes résultent d'une condensation de Michaël entre l'œstrone 15-ène et le malonate d'éthyle; les antigènes correspondants ont également été préparés.

L'objectif des études entreprises dans ce laboratoire vise à obtenir des anticorps antistéroïde de grande spécificité. Pour ce but, et, selon l'observation publiée par Midgley en 1970 ([1]) des antigènes ont été préparés en série androgène [([2]), ([3]), ([4])] laissant libres les groupements fonctionnels du stéroïde. La greffe de l'haptène sur la protéine porteuse a été réalisée à partir des positions 1, 6, et 15 du squelette stéroïde. En accord avec d'autres équipes [([5]) à ([13])] ces études confirment l'hypothèse selon laquelle la fixation du stéroïde, en dehors des groupements fonctionnels, a la faculté d'induire la production d'anticorps hautement spécifiques.

En série œstrogène, cette hypothèse a également été vérifiée lorsque la fixation de l'haptène s'est effectuée à partir de la position 6 [([8]) à ([13])]. Cependant les anticorps obtenus ont présenté des réactions croisées avec les métabolites 6 oxygénés de l'œstradiol [([10]), ([13])]. En vue d'obtenir une spécificité plus élevée nous nous sommes proposé de préparer des haptènes greffés à partir du carbone 15 de l'œstrogène.

O OH
HO CH_2 COOH HO CH_2 COOH

Pour ce faire, la suite des réactions utilisées lors de la préparation d'un haptène de la déhydroépiandrostérone ([4]) a été transposée au cas de l'œstrone.

L'action de l'éthylène glycol sur l'œstrone en présence d'acide *p*-toluène sulfonique conduit au dioxolanne correspondant : l'hydroxy-3 éthylènedioxy-17 estra-1-3-5 (10) triène (I), F : 182-185°; ce dernier, traité par le réactif de perbromure de phényl triméthyl ammonium, donne sélectivement le dérivé monobromé en 16. Une purification est effectuée par le réactif T de Girard; une cristallisation dans le méthanol donne le dérivé monobromé pur : l'hydroxy-3 bromo-16 éthylènedioxy-17 estra-1-3-5 (10) triène (II), F : 236-238°. Le dérivé (II) débromhydraté par le diaza-1.5 bicyclo (5.4.0) undecène-5 donne l'hydroxy-3 éthylènedioxy-17 estra-1-3-5 (10)-15 tétraène (III), F : 216-219°. Une décétalisation de (III) dans l'acétone aqueuse en présence d'acide *p*-toluène sulfonique conduit à l'œstrone 15-ène soit l'hydroxy-3 oxo-17 estra-1-3-5 (10)-15 tétraène (IV), F : 252-254°. L'addition selon Michaël du malonate d'éthyle sur le composé (IV), suivie d'une saponification et d'une décarboxylation permet d'obtenir le produit recherché : l'hydroxy-3 carboxyméthyl-15 ξ

oxo-17 estra-1-3-5 (10) triène (V), F : 236-240°. La réduction du composé (V) par l'hydroborure de potassium donne lieu à la formation du dihydroxy-3-17 β carboxyméthyl-15 ξ estra-1-3-5 (10) triène (VI), F : 248-250°.

Les analyses élémentaires, les spectres infrarouge et RMN sont en accord avec les structures attendues.

La condensation de ces haptènes avec la sérum albumine bovine (B. S. A.) par la méthode des anhydrides mixtes [14] conduit aux antigènes correspondants. L'incorporation de l'haptène par rapport à la B. S. A. est de l'ordre de 20 : 1 (mole à mole).

L'immunisation de lapins par ces antigènes a été effectuée et la récolte des premiers immunsérums produits montre une bonne spécificité de ces derniers. Une étude systématique des réactions croisées avec un grand nombre d'œstrogènes est en cours.

(*) Séance du 9 septembre 1974.

(1) A. R. Midgley et G. D. Niswender, *Steroid Assay by Protein Binding* (Geneve 2nd Karolinska Symposium on Research Methods in Reproductive Endocrinology, Ed. Diczfalluzy); *Acta Endocri. Kbn., Supp.*, 147, 1970, p. 320.

(2) R. Condom, D. Duval et R. Emiliozzi, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 303.

(3) R. Condom et R. Emiliozzi, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 983.

(4) R. Condom et R. Emiliozzi, *Steroids*, 23, n° 4, 1974, p. 483-498.

(5) H. R. Lindner, E. Perel et A. Friedlander, In *Research on Steroids*, 4, 1970, p. 197; Ed M. Finkelstein, C. Conti, A. Klopper and C. Cassano, Pergamon Press.

(6) H. R. Lindner, E. Perel, A. Friedlander et A. Zeitlin, *J. Endocrinol.*, 52, 1, 1972, p. XVII-XIX.

(7) W. J. Riley, E. R. Smith, D. M. Robertson et A. E. Kellie, *J. Steroid Bioch.*, 3, 1972, p. 357.

(8) F. Dray, M. Terqui, B. Desfosses, J. M. Chauffournier, I. Mowszowicz, D. Kahn et M. F. Jayle, *Comptes rendus*, 273, série D, 1971, p. 2380.

(9) H. R. Lindner, E. Perel, A. Friedlander et A. Zeitlin, *Steroids*, 19, n° 3, 1972, p. 357-374.

(10) D. Exley, M. G. Johnson et P. D. G. Dean, *Steroids*, 18, n° 5, 1971, p. 605-620.

(11) E. Kuss et R. Goebel, *Steroids*, 19, n° 4, 1972, p. 509.

(12) C. S. Walker, S. J. Clark et H. H. Wotiz, *Steroids*, 21, n° 2, 1972, p. 259.

(13) B. Desfosses, *Thèse*, Orsay, série n° 155, 1973, p. 164.

(14) B. F. Erlanger, F. Borek, S. M. Beiser et S. Lieberman, *J. Biol. Chem.*, 228, 1957, p. 713-727.

Laboratoire de Biochimie,
U. E. R. de Médecine
et Hôpital Saint-Roch,
rue Dévoluy,
06 *Nice.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de nouvelles nitroso-urées à visées antinéoplasiques.* Note (*) de MM. **Jean-Louis Montero** et **Jean-Louis Imbach**, transmise par M. Max Mousseron.

La synthèse de nitroso-urées possédant une liaison sucre-azote est décrite; ces composés ont été obtenus par condensation d'amines avec divers isocyanates convenablement substitués puis nitrosés par les méthodes usuelles.

Les études structure-activité de Hansch et coll. ([1]) sur un certain nombre de N-β-chloro-éthylnitroso-urées de type BCNU **1** *a* ont montré que l'augmentation du caractère hydrophile de ces composés devrait conduire à des drogues plus actives et moins toxiques.

Or, un des moyens de diminuer le caractère lipophile des composés de cette série est de remplacer le groupement R (*voir* **1**) par un sucre porteur.

Cette approche présente en outre l'avantage de pouvoir éventuellement « moduler » l'hydrosolubilité de ces dérivés en introduisant divers groupements plus ou moins hydrophobes sur les fonctions hydroxyles.

On retrouve d'ailleurs une telle structure sucre-urée pour un composé d'origine naturelle déjà utilisé cliniquement ([2]), la streptozotocine **2**; cependant dans ce cas d'une part un groupement méthyle est lié à l'azote nitrosé et d'autre part la substitution se trouve en 2 de la position anomérique du glucose.

NO
N — CH_2—CH_2— Cl
O=C
NH — R

	a = CH_2CH_2Cl	BCNU
1	b = C_6H_{11}	CCNU
	c = CH_3—C_6H_{10}	Me-CCNU

NO
N — CH_3
O=C
NH
HO OH OH
O
HO

2

Nous voudrions dans cette communication décrire quelques nouveaux dérivés répondant à notre hypothèse et possédant un cycle ribose lié à l'atome d'azote; certains des composés décrits ici présentent comparativement aux drogues connues, une activité cytotoxique remarquable ([3]).

La synthèse de ces nouvelles nitroso-urées a été effectuée selon les méthodes usuelles ([4]), par action d'une amine sur un isocyanate puis nitrosation de l'urée obtenue. Le spectre de RMN de l'ensemble des produits synthétisés est rassemblé dans un tableau ([5]).

L'action de l'amino-1-D-ribopyrannose ([6]) sur l'isocyanate de chloro-2 éthyle conduit à l'urée correspondante **3**, F 160-161° (méthanol); spectre infrarouge (nujol) 1 645, 1 585 cm^{-1} qui par acétylation donne **4**, F 58-60°, spectre infrarouge (KBr) : 1 740, 1 655, 1 555 cm^{-1}.

DERIVES		$>N\text{-}C\underline{H}_2\text{-}CH_2\text{-}Cl$ ou $>N\text{-}C\underline{H}_3$	$>N\text{-}CH_2\text{-}C\underline{H}_2\text{-}Cl$	$-O-\underset{O}{\underset{\parallel}{C}}-C\underline{H}_3$ ou $O\diagdown C \diagup O$ ($C\underline{H}_3$ $C\underline{H}_3$)	C' 1 H	Solvant
	3	3,26 m	3,83 m		6,58 d	DMSO d6
	4	3,41 m	3,91 m	2,05 / 2,20	6,45	$CDCl_3$
	5	3,35 t	4,16 t	2,05 / 2,20	5,81	$CDCl_3$
	7	3,13			5,21 d	DMSO d6
	8	2,83		2,10	6,16 d	$CDCl_3$
	9	3,16		2,13 m	5,80	$CDCl_3$
	10	3,50 m	4,26 m	1,41 / 1,56	6,00	$CDCl_3$
	11	3,56 t	4,16 m	1,41 / 1,56	6,00	$CDCl_3$
	12	2,76 d		1,03 / 1,20		DMSO d6
	13	3,63	4,26 m	2,13	6,16	$CDCl_3$
	14	3,66 m	4,28 m	2,13	6,13	$CDCl_3$
	15	3,45 m	4,23 m	2,10 m	6,30 d	$CDCl_3$
	16	3,51 m	4,11 m	2,10 m	6,35 d	$CDCl_3$

R = $-\underset{O}{\underset{\parallel}{C}}-CH_3$; R' = $-\underset{O}{\underset{\parallel}{C}}-C_6H_4-NO_2$; d = doublet, t = triplet, m = multiplet

Ce dernier, par nitrosation dans l'acide formique, permet d'isoler la nitroso-urée **5**, F 65-67°; spectre infrarouge (KBr) : 1 740, 1 535, 1 500 cm^{-1}.

D'autre part l'action de l'isocyanate de méthyle sur l'amino-1-D-ribopyrannose donne l'urée **6**, F 103-105°, qui a été immédiatement nitrosée par le trioxyde d'azote pour obtenir la nitroso-urée **7** (composé particulièrement instable). Par contre l'acétylation de l'urée **6** conduit au dérivé acétylé correspondant **8**, F 54-56°; spectre infrarouge (nujol) : 1 755, 1 650, 1 580 cm^{-1} dont la nitrosation dans l'acide formique permet d'isoler la nitroso-urée stable **9**, F 59-61°; spectre infrarouge (nujol) : 1 750, 1 530 cm^{-1}.

Identiquement, l'amino-1-*o*-isopropylidène-2.3-D-ribofurannose ([7]) réagit avec l'isocyanate de chloro-2 éthyle pour donner l'urée correspondante, composé particulièrement instable, qui a cependant pu être obtenu sous forme du dérivé para-nitrobenzoate-5′ **10**.

Ce dernier a été immédiatement nitrosé dans l'acide formique par le nitrite de sodium pour donner **11**, F 100-103°; spectre infrarouge (nujol) : 1 730, 1 530 cm^{-1}.

De même avec l'isocyanate de méthyle, l'amino-1-*o*-isopropylidène-2.3-D-ribofurannose conduit à l'urée **12** sous forme d'huile incristallisable qui par nitrosation par le trioxyde d'azote donne la nitroso-urée correspondante, solide hygroscopique, immédiatement décomposé en solution.

Partant de l'isocyanate-1 triacétate-2.3.5-D-ribofurannose ([8]) et de la chloro-2 éthylamine, l'urée correspondante **13** a été isolée sous forme d'huile, spectre infrarouge (film) : 1 750, 1 660, 1 555 cm^{-1} et nitrosée en milieu acide formique pour donner **14**, infrarouge (film) : 1 750, 1 530, 1 500 cm^{-1}.

Nous signalons également que la D-glucosamine réagit avec l'isocyanate de chloro-2 éthyle pour donner l'urée correspondante F 163-165°; l'acétylation de cette dernière conduit à l'acétate **15** F 103-105°; spectre infrarouge (nujol) : 1 745, 1 640, 1 580 cm^{-1} qui par nitrosation dans l'acide formique par le nitrite de sodium permet d'isoler la nitroso-urée **16** correspondante F 130-133°; spectre infrarouge (nujol) : 1 750, 1 535, 1 500 cm^{-1}.

Ce même composé a été synthétisé indépendamment par P. Schein et coll. ([9]) sous le nom de GCNU; et son activité biologique est en accord avec notre hypothèse de départ puisque l'on constate une diminution de l'atteinte de la moelle osseuse, tout en conservant l'activité anti-tumorale des nitroso-urées classiques ([9]).

(*) Séance du 29 avril 1974.

([1]) C. Hansch, N. Smith, R. Engle et H. Wood, *Cancer Chemotherapy Reports*, part 1, 56, n° 4, p. 443.
([2]) L. E. Broder et S. K. Carter, *Annals of Internat. Medecine*, 79, 1973, p. 108.
([3]) B. Serrou, J.-L. Montero et J.-L. Imbach (en cours de publication).
([4]) T. P. Johnston, G. S. Mc Caleb, P. S. Opliger et J. A. Montgomery, *J. Medicinal Chemistry*, 9, 1966, p. 892.
([5]) Les spectres de RMN sont déterminés avec un appareil « Varian » T 60; les déplacements chimiques sont exprimés en parties par million.
([6]) R. S. Tipson, *J. Org. Chem.*, 26, 1961, p. 2462.
([7]) N. J. Cusak, B. J. Hildick, D. H. Robinson, P. W. Rugg et G. Shaw, *J. Chem. Soc.*, Perkin I, 1973, p. 1720.
([8]) A. Piskala et F. Sorm, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 29, 1964, p. 2060.
([9]) P. Schein, M. Mc Menamin et T. Anderson, *Proc. Amer. Assoc. Cancer Res.*, 14, 64 Meet., 1973, p. 44.

Laboratoire de Chimie Bio-organique,
Université de sciences et Techniques
du Languedoc,
Place Eugène Bataillon,
34 *Montpellier.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CATALYSE. — *Coadsorption de* $CO-O_2$ *sur oxyde de zinc additionné de fer ou de chrome.* Note (*) de MM. **Philippe Descamps**, **Michel Guelton**, **Jean-Pierre Bonnelle** et **Jean-Pierre Beaufils**, présentée par M. Paul Laffitte.

L'ajustement de la barrière de potentiel à la surface de l'oxyde de zinc est le facteur régulateur de la coadsorption de $CO-O_2$ (1). Ce facteur peut être modifié profondément par la présence de niveaux de surface créés artificiellement par exemple en déposant des additifs oxydo-réducteurs à la surface du solide : c'est le cas pour le fer et le chrome (2). L'influence de ces additifs sera suivie par des mesures de résonance paramagnétique électronique (3) et par des mesures cinétiques (4).

L'imprégnation de l'oxyde de zinc est faite à partir de solutions de ferro et ferricyanure de potassium dans la potasse 0,1 N ou de solutions de nitrate de chrome dans l'alcool éthylique (l'alcool éthylique ou la potasse ne modifient pas le comportement catalytique de l'oxyde de zinc). La solution imprégnante est versée sur l'oxyde de zinc, lui-même déposé dans un büchner. Après agitation et élimination de la solution, l'échantillon est séché à l'étuve à 80°C. La concentration en fer ou en chrome est alors déterminée par absorption atomique.

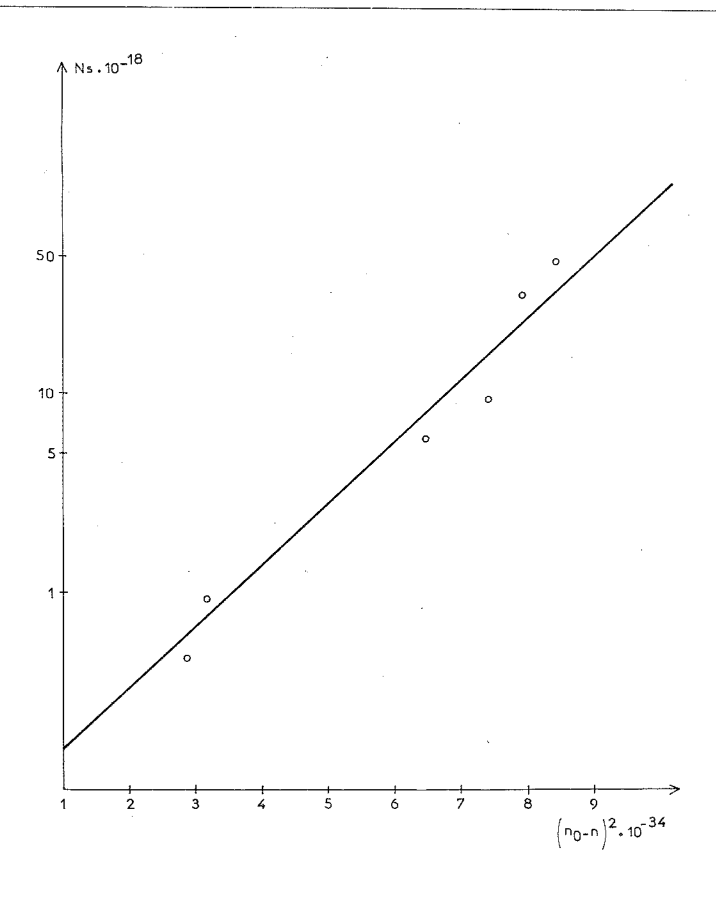
RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX. — 1° *Mesure de la concentration électronique dans les échantillons à* 20°C. — La concentration électronique dans les échantillons, déterminée par des mesures de résonance paramagnétique électronique (RPE) (3), décroît en fonction de la teneur en fer ou en chrome. Toutefois, cette décroissance est effective pour une teneur en chrome supérieure à celle en fer.

2° *Coadsorption de* $CO-O_2$. — Les mesures de coadsorption sont effectuées à 275°C après stabilisation des échantillons à 430°C en atmosphère oxydante.

Dans le cas du chrome, le nombre d'électrons libres reste sensible aux pressions partielles de CO et O_2, et la vitesse de coadsorption suit une loi cinétique légèrement différente de celle obtenue sur l'oxyde de zinc pur (4). (Ordres 0,55 et 0,2 respectivement par rapport à CO et O_2 au lieu de 0,7 et 0,3.) Lorsque la concentration en chrome devient importante, la masse coadsorbée décroît très fortement et le chrome agit seul comme centre actif pour la production de CO_2 (5).

Lorsque la concentration en fer est supérieure à 10^{18} at/g, le nombre d'électrons libres reste très faible et constant quelles que soient les pressions partielles de CO et O_2 (6). La vitesse de coadsorption mesurée gravimétriquement est alors d'ordre 1 par rapport à CO et d'ordre O par rapport à O_2.

DISCUSSION. — Le fer et le chrome ont été choisis pour leur tendance à introduire deux niveaux de surface respectivement à 0,1 et 1 eV sous la bande de conduction (2). Le chrome doit donc se comporter comme un accepteur d'électrons et le fer plutôt comme un donneur.



— *Cas du chrome.* — L'oxygène et le chrome jouent des rôles similaires à la surface du solide. L'oxygène est donc concurrencé par le chrome : l'addition de chrome rend la chimisorption d'oxygène négligeable et seul son effet doit être pris en compte. Si l'équilibre électronique est réalisé en surface à 20°C on aura

$$\{Cr^{2+}\} = K\{Cr^{3+}\}\{e_S\} = K\{e_S\}(N_S - \{Cr^{2+}\}) \simeq K\{e_S\}N_S,$$

avec

$$\{e_S\} = K_1 \exp\{-e V_S/kT\};$$

$\{e_S\}$: concentration des électrons libres à la surface du solide;

V_S : hauteur de la barrière de potentiel;

N_S : concentration des ions Cr^{3+} ajoutés.

La concentration en ions Cr^{2+} est égale à la diminution du nombre d'électrons libres, $n_0 - n$, (n_0 étant la concentration électronique en bande plate et n la valeur mesurée pour une certaine valeur de N_S) éventuellement diminuée d'une charge superficielle négative q due à des ions oxygène, soit

$$n_0 - n - q = K\{e_S\}N_S.$$

Sachant que

(7) $$V_S = \frac{e(n_0-n)^2}{2\varepsilon D a^2};$$

ε : constante diélectrique;
D : densité des donneurs;
a : aire volumique;
on aura

$$N_S = (n_0 - n - q)\exp\{e^2(n_0-n)^2/2\varepsilon DkT\,a^2\}.$$

Si les variations de (n_0-n-q) restent faibles devant les variations de l'exponentielle, on peut tracer la droite expérimentale : Log $N_S = f\{(n_0-n)^2\}$ représentée sur la figure.

Cette droite a une pente de $0{,}3.10^{-34}$ cm^6/(nombre de spins)^2 en bon accord avec la pente théorique $e^2/2\,\varepsilon\,k\,TD\,a^2 = 0{,}35.10^{-34}$.

Pour les catalyseurs à faible teneur en chrome, les phénomènes observés lors de la coadsorption de CO-O_2 sont proches de ceux observés sur ZnO ce qui confirme la présence d'une faible quantité d'oxygène chimisorbé *q*. L'action du chrome en tant que centre actif perturbe toutefois la cinétique de coadsorption.

— *Cas du fer.* — Le fer au contraire favorise l'adsorption de l'oxygène, sous forme O_2^- ou O^- suivant le domaine de température [8]. A 20°C, les deux niveaux de surface Fe^{2+}/Fe^{3+} et O_2/O_2^- sont donc fortement interdépendants contrairement au cas du chrome. L'interprétation quantitative est alors difficile. En outre, on remarque que l'adsorption d'oxygène est plus importante que ce qui est nécessaire pour compenser l'effet électronique du fer, puisque la barrière de potentiel devient très élevée alors que le fer aurait tendance à la maintenir à une valeur faible. Cette saturation de la surface par l'oxygène est confirmée par des ordres 1 et 0 respectivement par rapport à CO et à O_2.

(*) Séance du 16 septembre 1974.

(1) J. P. A. Beaufils, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 7.
(2) S. Roy Morrison, *Surface Science*, 27, 1971, p. 586.
(3) M. Guelton, J.-P. Bonnelle et J.-P. Beaufils, *J. Chim. Phys.*, 7-8, 1971, p. 1122.
(4) J.-P. Bonnelle, J.-M. Balois et J.-P. Beaufils, *J. Chim. Phys.*, 6, 1972, p. 1045.
(5) S. Roy Morrison et J.-P. Bonnelle, *J. Catal.*, 25, 1972, p. 416.
(6) J.-P. Bonnelle et M. Guelton, *Surface Science*, 27, 1971, p. 375.
(7) P. Aigrain et C. Dugas, *Z. Electrochem.*, 56, 1952, p. 363.
(8) H. Chon et J. Pajares, *J. Catal.*, 14, 1969, p. 257.

Laboratoire de Catalyse
et Physicochimie des Surfaces,
Équipe de Recherche associée au C. N. R. S.,
Université des Sciences et Techniques de Lille,
B. P. n° 36,
59650 *Villeneuve-d'Ascq.*

CHIMIE STRUCTURALE. — *Structure cristalline du sulfure mixte de cérium et d'ytterbium* $CeYb_3S_6$. Note (*) de MM. **Noël Rodier** et **Vovan Tien**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le sulfure mixte de cérium et d'ytterbium $CeYb_3S_6$ cristallise dans le système monoclinique et appartient au groupe d'espace $P2_1/m$. La maille, de dimensions $a = 10,93 \pm 0,01$ Å; $b = 11,20 \pm 0,01$ Å ; $c = 3,940 \pm 0,005$ Å ; $\gamma = 108,8 \pm 0,1°$, contient deux unités formulaires. L'étude de la structure, effectuée sur un monocristal, a fait intervenir les intensités de 1 078 réflexions indépendantes. R = 0,029

Ce composé est isotype de $ScEr_3S_6$. Cependant, l'occupation des sites métalliques est différente de celle que l'on pourrait déduire de la comparaison des deux formules. L'atome de cérium est octacoordiné. Un atome d'ytterbium présente la coordinence 7, ce qui n'avait, semble-t-il, jamais été observé jusqu'ici dans les composés sulfurés de cet élément. Les deux autres atomes d'ytterbium sont hexacoordinés.

Le sulfure mixte de cérium et d'ytterbium $CeYb_3S_6$ a été préparé en chauffant pendant trois jours, vers 1000°C, le mélange Ce_2S_3 , $3\,Yb_2S_3$ dans une ampoule de silice vidée d'air et scellée.

Son diagramme de Debye et Scherrer présente d'étroites analogies avec celui du sulfure mixte de scandium et d'erbium $ScEr_3S_6$. On peut donc s'attendre à une structure isotype. Néanmoins, si l'erbium et l'ytterbium, proches l'un de l'autre dans la série des lanthanides, sont susceptibles de jouer le même rôle, il est difficile de concevoir que les atomes de scandium et de cérium puissent occuper les mêmes sites. En effet, leurs rayons sont très différents et les coordinences observées dans leurs combinaisons sulfurées sont respectivement de 6 et de 8. L'étude cristallographique a été entreprise dans le but de préciser l'occupation des sites et, par suite, de déterminer la formule du composé.

Le cristal étudié mesure approximativement $120 \times 25 \times 25\ \mu$. Les diagrammes de Weissenberg et de précession, obtenus en l'irradiant avec le rayonnement X K_α du cuivre, montrent une maille monoclinique dont les paramètres, très voisins de ceux du sulfure mixte de scandium et d'erbium $ScEr_3S_6$, ont les valeurs suivantes :

$$a = 10,93 \pm 0,01\ \text{Å}; \quad b = 11,20 \pm 0,01\ \text{Å}; \quad c = 3,940 \pm 0,005\ \text{Å}; \quad \gamma = 108,8 \pm 0,1°.$$

Toutes les réflexions sont présentes sauf sur la rangée $0\,0\,l$ où elles vérifient la relation $l = 2\,n$. On observe, de plus, que les réflexions de mêmes indices h et k, appartenant à des strates de même parité ($l = 0$ et 2 ou $l = 1$ et 3), ont des intensités semblables. Dans les deux groupes d'espace possibles, $P\,2_1$ et $P\,2_1/m$, ce fait ne peut se rencontrer que si les atomes du sulfure étudié occupent, comme ceux de $ScEr_3S_6$, les positions 2 e de $P\,2_1/m$, autrement dit, si leurs coordonnées sont de la forme $\pm\,(x, y, 1/4)$.

Les intensités de 1 078 réflexions indépendantes, obtenues avec le rayonnement X K_α du molybdène, ont été mesurées avec un diffractomètre automatique « quatre cercles », puis corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. En raison des analogies déjà citées, les atomes de cérium, d'ytterbium et de soufre se sont vus attribuer les positions trouvées à propos du sulfure mixte de scandium et d'erbium [1]. Sur les quatre sites métalliques que

TABLEAU I

Coordonnées atomiques

Atomes	x	σ_x	y	σ_y
Ce............	0,5513	0,0001	0,1964	0,0001
Yb_1............	0,1802	0,0001	0,0012	0,0001
Yb_2............	0,9440	0,0001	0,3336	0,0001
Yb_3............	0,6613	0,0001	0,5873	0,0001
S_1.............	0,4182	0,0004	0,5929	0,0004
S_2.............	0,8924	0,0004	0,5561	0,0004
S_3.............	0,2317	0,0004	0,7698	0,0004
S_4.............	0,3027	0,0004	0,2520	0,0004
S_5.............	0,9797	0,0004	0,1135	0,0004
S_6.............	0,6196	0,0004	0,9635	0,0004

TABLEAU II

Facteurs de température

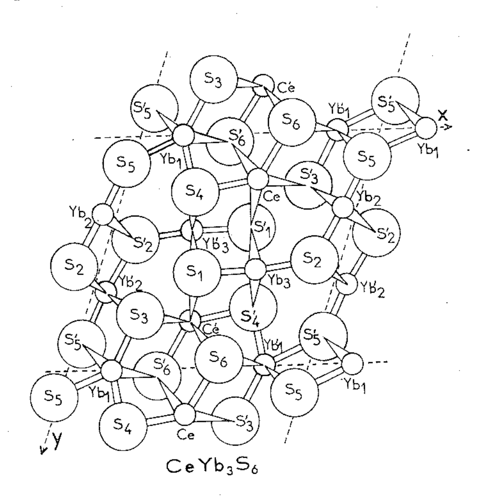
Atomes	β_{11}	$\sigma\beta_{11}$	β_{22}	$\sigma\beta_{22}$	β_{33}	$\sigma\beta_{33}$	β_{12}	$\sigma\beta_{12}$
Ce.......	0,00126	0,00007	0,00109	0,00007	0,0053	0,0005	0,00026	0,00006
Yb_1......	0,00187	0,00005	0,00128	0,00006	0,0094	0,0004	0,00021	0,00004
Yb_2......	0,00181	0,00005	0,00114	0,00005	0,0076	0,0004	0,00021	0,00004
Yb_3......	0,00149	0,00005	0,00133	0,00005	0,0078	0,0004	0,00042	0,00004
S_1.......	0,0013	0,0003	0,0012	0,0003	0,010	0,002	0,0002	0,0002
S_2.......	0,0014	0,0003	0,0016	0,0003	0,013	0,002	0,0003	0,0002
S_3.......	0,0013	0,0003	0,0016	0,0003	0,010	0,002	0,0005	0,0002
S_4.......	0,0023	0,0003	0,0008	0,0003	0,013	0,002	0,0004	0,0002
S_5.......	0,0022	0,0003	0,0017	0,0003	0,009	0,002	0,0008	0,0003
S_6.......	0,0024	0,0003	0,0016	0,0003	0,010	0,002	0,0008	0,0003

comporte cette structure, deux sont occupés par l'erbium et ont respectivement pour coordinences 8 et 7. Les deux autres, sur lesquels on trouve un mélange statistique d'erbium et de scandium, sont hexacoordinés. Au début de l'affinement, réalisé avec le programme des moindres carrés de W. R. Busing, K. O. Martin et H. A. Levy ([2]), les deux premiers sites métalliques sont associés à la table de diffusion du cérium et les deux autres à celle de l'ytterbium. L'agitation thermique de tous les atomes étant supposée isotrope, le coefficient d'incertitude

$$R = \Sigma \left| F_0 - |F_c| \right| / \Sigma F_0$$

devient, au bout de trois cycles, voisin de 0,06. A ce stade, les valeurs obtenues pour les facteurs d'agitation thermique des métaux sont de l'ordre de 0,7 $Å^2$, à l'exception de l'une d'entre elles, peu différente de 0,1 $Å^2$, donc anormalement faible. Celle-ci concerne l'atome placé sur le site heptacoordiné. Sur la carte de la série de Fourier des différences ($F_0 - F_c$), calculée dans le plan z = 0,25, l'emplacement du site correspondant est marqué par un pic qui représente sensiblement les douze électrons différenciant les cortèges électroniques de l'ytterbium et du cérium. En d'autres termes, le site heptacoordiné est occupé par un atome d'ytterbium et la formule de la combinaison est $CeYb_3S_6$. Un nouvel affinement tenant compte de ce résultat diminue R jusqu'à 0,035. Sur la carte de la série de Fourier des différences ($F_0 - F_c$) l'emplacement des atomes métalliques n'est plus signalé que par des figures caractéristiques d'une agitation thermique anisotrope.

Les atomes étant situés dans des plans de symétrie normaux à l'axe c, les coefficients β_{13} et β_{23} sont nuls et le calcul, pour les atomes de lanthanides, des quatre coefficients β_{11}, β_{22}, β_{33} et β_{12} abaisse le facteur d'incertitude à 0,029. Cette valeur n'est plus modifiée de façon significative lorsqu'on répète la même opération pour les atomes non métalliques.



$CeYb_3S_6$

Les valeurs des coordonnées relatives x et y des atomes situés dans le plan $z = 0,25$ et celles des facteurs de température, obtenues au terme du dernier affinement réalisé, sont rassemblées respectivement dans les tableaux I et II. Le tableau III précise les distances séparant les atomes métalliques des atomes de soufre qui constituent leurs voisins immédiats.

TABLEAU III

Distances interatomiques (Å)

Ce—S_4 : 2,98	Yb_1—S_3 : 2,82	Yb_2—S_2 : 2,73	Yb_3—S_1 : 2,68
Ce—S_6 : 2,94	Yb_1—S_4 : 2,69	Yb_2—S_5 : 2,62	Yb_3—S_2 : 2,66
Ce—S'_1 : 3,01 (2)	Yb_1—S_5 : 2,86	Yb_2—S'_2 : 2,73 (2)	Yb_3—S'_1 : 2,75 (2)
Ce—S'_3 : 3,01 (2)	Yb_1—S'_5 : 2,67 (2)	Yb_2—S'_3 : 2,73 (2)	Yb_3—S'_4 : 2,61 (2)
Ce—S'_6 : 2,90 (2)	Yb_1—S'_6 : 2,88 (2)	Moyenne : 2,71	Moyenne : 2,68
Moyenne : 2,97	Moyenne : 2,78		

Le chiffre (2) indique que la distance auprès de laquelle il est placé intervient deux fois. L'incertitude sur les valeurs contenues dans le tableau III est inférieure à 0,02 Å.

La figure représente les atomes des plans $z = 1/4$ et $z = -1/4$ ainsi que les liaisons qu'ils échangent entre eux. Les atomes de même nature sont tous désignés par le symbole de l'élément correspondant accompagné d'un indice permettant de les distinguer. En outre, deux atomes qui se correspondent par centrosymétrie sont nommés de la même façon mais se différencient par un prime affecté au symbole de celui dont la cote est $z = -1/4$.

L'atome de cérium est entouré de trois atomes de soufre (S'_1, S'_3, S'_6) situés dans le plan $z = -1/4$, de leurs homologues non représentés en $z = 3/4$ et de deux autres atomes de soufre (S_4 et S_6), de cote $z = 1/4$, placés devant les faces latérales du prisme droit à bases triangulaires que forment les précédents.

Parmi les sept atomes métalloïdiques qui constituent les proches voisins de l'atome d'ytterbium Yb_1, trois (S_3, S_4 et S_5) sont au niveau $z = 1/4$, deux (S'_5 et S'_6) au niveau $z = -1/4$ et les homologues des précédents au niveau $z = 3/4$.

Les deux autres atomes d'ytterbium Yb_2 et Yb_3 sont au centre d'octaèdres presque réguliers d'atomes de soufre.

S_1, S_3 et S_6 sont pentacoordinés, S_2, S_4 et S_5 tétracoordinés.

Ainsi, la structure de $CeYb_3S_6$ est isotype de celle de $ScEr_3S_6$, bien que la répartition du cérium et de l'ytterbium sur les sites métalliques soit différente de celle que l'on pourrait prévoir en comparant les deux formules.

(*) Séance du 16 septembre 1974.

(1) N. Rodier et P. Laruelle, *Bull. Soc. fr. Minéral. et Cristallogr.*, 96, 1973, p. 30-36.

(2) W. R. Busing, K. O. Martin et H. A. Levy, *Oak Ridge National Laboratory*, T. M. 305, 1962.

N. R. :
Laboratoire de Chimie minérale,
Faculté des Sciences pharmaceutiques et biologiques,
rue J.-B.-Clément,
92290 *Châtenay-Malabry;*

V. T. :
Laboratoire de Chimie minérale,
Faculté des Sciences pharmaceutiques et biologiques,
4, *avenue de l'Observatoire,*
75006 *Paris.*

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Comportement particulier de certains mélanges dans l'équilibre liquide-vapeur des mélanges eau-éthanol.* Note (*) de Mme **Denise Wencker-Schaelderle** présentée par M. René Truhaut.

Nous avons mesuré la composition de la vapeur émise par des mélanges contenant de 0,07 à 85 g d'éthanol pour 100 g de mélange d'éthanol et d'eau aux températures d'ébullition observées sous des pressions variant de 0,017 à 1,013 bar.

Deux mélanges se comportent d'une manière particulière : le mélange à 25 g d'éthanol pour 100 g de mélange, dont la constante de volatilité est indépendante de la température, et le mélange à 68 g d'éthanol pour 100 g qui, seul, répond à la relation de Brown (mélange idéal).

Nous avons déterminé les valeurs de la constante de volatilité χ caractéristique de l'équilibre liquide-vapeur des mélanges éthanol-eau. La constante χ est définie comme étant le rapport des titres pondéraux de l'alcool dans les phases vapeur et liquide; autrement dit

$$\chi = \frac{da}{da+de} \bigg/ \frac{a}{a+e},$$

a et *da* sont les quantités d'éthanol (en g) des phases liquide et vapeur;

e et *de* les quantités d'eau de ces mêmes phases.

Nos mesures de χ ont été faites par distillation sous des pressions comprises entre 0,017 et 1,013 bar pour des mélanges dont la composition a varié de 0,07 à 81,5 g d'éthanol pour 100 g de mélange.

Sous la pression atmosphérique, la valeur de χ, qui est de 1 pour le mélange azéotropique, s'élève, d'après nos résultats à 12,60 pour le mélange expérimenté le plus dilué (0,07 g d'éthanol pour 100 g de mélange). Sous pression réduite, comme l'avaient déjà signalé Beebe et coll. (1), l'effet de l'abaissement du point d'ébullition sur χ dépend de la concentration en éthanol du mélange; lorsque le titre des solutions est supérieur à 25 g pour 100 g, la constante de volatilité augmente légèrement quand la température d'ébullition diminue; dans les mêmes conditions, celle des mélanges plus dilués est abaissée de façon notable. Ainsi, la constante de volatilité du mélange à 80 g pour 100 g est égale à 1,07 à 60°C et à 1,09 à 20°C; celle du mélange à 20 g pour 100 g est de 5,36 à 60°C et de 4,60 à 20°C. Comme le montre la figure 1, qui représente les variations de χ en fonction de la composition du mélange pour quatre températures d'ébullition, la constante de volatilité du mélange à 25 g d'éthanol est invariable et égale à 2,81, quelle que soit la température d'ébullition du mélange.

Ces résultats permettent de calculer l'écart qui sépare les mélanges éthanol-eau de l'idéalité et d'étudier l'évolution de cet écart en fonction de la concentration en éthanol de ces mélanges. D'après l'expression de Brown [(2) et (3)], une solution est idéale quand $Y/X = Pa/Pe$.

Dans cette relation, Y et X représentent les compositions des phases vapeur et liquide en nombre de moles d'éthanol par nombre de moles d'eau. P*a* et P*e* sont respectivement les pressions de vapeur de l'éthanol et de l'eau à une température donnée.

a. Le rapport Y/X correspond au rapport $(da/de)/(a/e)$ appelé encore constante de volatilité μ. Cette constante peut être reliée à la constante χ définie plus haut par la relation $\mu = \chi\ (1 - t)/(1 - \chi t)$, où t représente le titre pondéral du liquide.

La valeur de la constante μ relative à chaque mélange hydro-alcoolique est calculée à partir des valeurs de χ obtenues expérimentalement; en fait, μ est exprimé en fonction de la température d'ébullition, celle-ci définissant la composition du mélange.

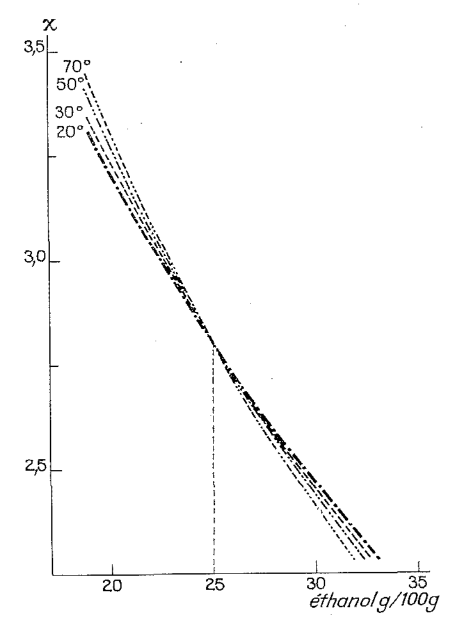


Fig. 1. — Variation de χ en fonction de la composition du liquide pour quatre températures d'ébullition (sous pression réduite).

b. A chaque température d'ébullition du mélange, la comparaison entre P*a*/P*e* et μ indique l'écart qui sépare le mélange représenté par μ de l'idéalité représentée par P*a*/P*e* et μ indique l'écart qui sépare le mélange représenté par μ de l'idéalité représentée par P*a*/P*e*. A 78,15°C, température d'ébullition de l'azéotrope sous la pression athmosphérique, P*a*/P*e* est égal à 2,31 et μ à 1.

A 100°C, température très voisine de celles où les mélanges les plus dilués entrent en ébullition, P*a*/P*e* est égal à 2,23 et μ à 12,70. Ces chiffres montrent que les mélanges hydro-alcooliques sont d'autant moins idéaux qu'ils sont plus dilués. Il semble que la dilution diminue l'association entre les molécules d'éthanol qui sont alors plus facilement volatilisées. On note ensuite que si les valeurs de μ sont supérieures à celles de P*a*/P*e* aux températures élevées, elles leur sont inférieures aux températures proches de celles où l'azéotrope se met à bouillir. Il s'ensuit que les courbes de P*a*/P*e* et de μ en fonction de la température d'ébullition des mélanges hydro-alcooliques (*fig.* 2) se coupent forcément en un point qui vérifie la loi de Brown :

$$\mu = \frac{\mathrm{P}a}{\mathrm{P}e} = \frac{\mathrm{Y}}{\mathrm{X}}.$$

Sous la pression atmosphérique, cette intersection est réalisée à 80,4°C qui correspond à la température d'ébullition du mélange contenant 68 g d'éthanol pour 100 g de mélange. La valeur de l'égalité de Brown est alors de 2,29.

En appliquant ce même raisonnement à nos mesures sous pression réduite, nous avons constaté que le mélange à 68 g d'éthanol conservait son comportement très particulier et vérifiait la relation de Brown, quelle que soit sa température d'ébullition; par exemple,

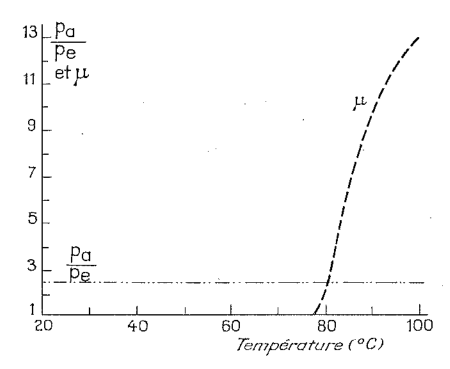


Fig. 2. — Variation de la constante μ relative à l'équilibre sous la pression atmosphérique et du rapport *Pa*/*Pe* en fonction de la température d'ébullition des mélanges hydroalcooliques.

à 60°C, μ = P*a*/P*e* = 2,34; à 20°C, température la plus basse que nous ayons expérimentée, μ = P*a*/P*e* = 2,50; autrement dit, quand la température d'ébullition est comprise entre 20 et 80°C, la constante de volatilité μ du mélange contenant 68 g d'éthanol se confond avec celle du rapport P*a*/P*e*.

On devrait en conclure que ce mélange est une solution idéale à n'importe quelle température. Pourtant sa concentration est trop élevée pour qu'il appartienne réellement à ce type de solutions. Toute explication, dans ces conditions, semble hasardeuse et nous devons nous contenter de signaler nos observations.

(*) Séance du 22 juillet 1974.

(1) A. H. Beebe, R. E. Coulter, R. A. Lindsay et E. M. Baker, *Ind. Eng. Chem.*, 34, 1942, p. 1501.
(2) F. D. Brown, *J. Chem. Soc.*, 35, 1879, p. 547.
(3) F. D. Brown, *J. Chem. Soc.*, 37, 1880, p. 49.
(4) D. Wencker, *Thèse Doctorat d'État en Pharmacie*, Montpellier, n° 97, 1973.

Faculté de Pharmacie,
3, *rue de l'Argonne,*
67083 *Strasbourg-Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude radiocristallographique du système* $NaF\text{-}ZnF_2\text{-}CrF_3$. Note (*) de MM. **Ariel de Kozak** et **Maurice Samouël**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude radiocristallographique du système $NaF\text{-}ZnF_2\text{-}CrF_3$ a identifié quatre fluorures ternaires : $NaZnF_3$, $NaCrF_4$, $Na_5Cr_3F_{14}$, Na_3CrF_6 et un fluorure quaternaire T, dimorphe : $Na_{1,87}Zn_{0,90}Cr_{1,11}F_7$. La symétrie cristalline de $NaCrF_4$, monoclinique, et de α et β T, triclinique, a été établie. Une coupe isotherme à 600° du ternaire est donnée.

L'étude du système $NaF\text{-}ZnF_2\text{-}CrF_3$ par analyse radiocristallographique, sur des mélanges recuits préalablement à température convenable, a caractérisé quatre fluorures ternaires déjà connus : $NaZnF_3$ [1] $NaCrF_4$, $Na_5Cr_3F_{14}$ et Na_3CrF_6 [2] et un fluorure quaternaire T. La détermination exacte de la formule de T et le découpage du triangle

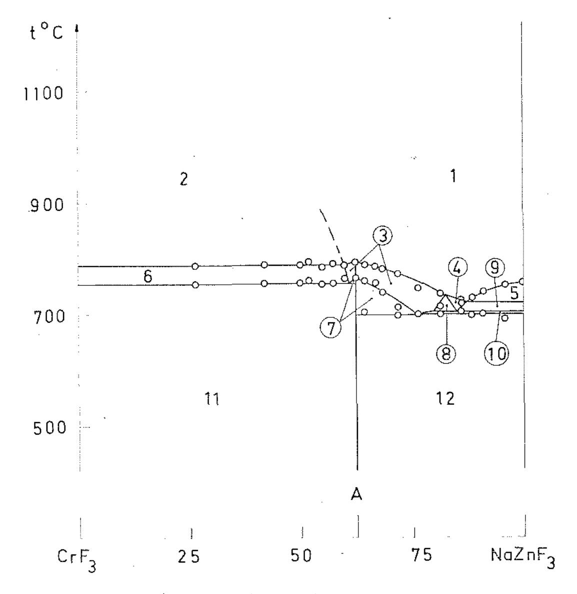


Fig. 1. — Coupe $CrF_3\text{-}NaZnF_3$.

de base $NaF\text{-}ZnF_2\text{-}CrF_3$ ont nécessité la mise en évidence des lignes pseudo-binaires du ternaire. Ces lignes sont celles qui s'appuient à leurs extrémités sur des corps purs (fluorures simples, ternaires ou quaternaire) et pour lesquelles n'importe quel mélange solide situé sur elles, est constitué des deux seules phases sur lesquelles elles s'appuient. Parmi les lignes pseudo-binaires possibles, nous avons tout d'abord étudié les coupes $CrF_3\text{-}NaZnF_3$ et $NaCrF_4\text{-}ZnF_2$. L'analyse thermique différentielle nous a permis de déterminer la limite exacte des invariants rencontrés et l'analyse radiocristallographique d'identifier les phases. Les coupes polythermiques obtenues sont représentées sur les figures 1 et 2 (les compositions sont exprimées en % molaire) et les phases en équilibre dans les

différents domaines numérotés de 1 à 16 sont rassemblées dans le tableau. Il est possible, à partir de ces coupes, de déterminer précisément la formule chimique du fluorure quaternaire : T se trouve en effet à l'intersection des droites ZnF_2-A et CrF_3-B (*fig.* 3). La formule de T est : $Na_{1,87}Zn_{0,90}Cr_{1,11}F_7$.

D'autre part, les deux coupes étudiées indiquent que les droites CrF_3-T et ZnF_2-T sont deux lignes pseudo-binaires du ternaire. La détermination des autres lignes a été faite par étude aux rayons X d'un grand nombre de mélanges situés sur les différents

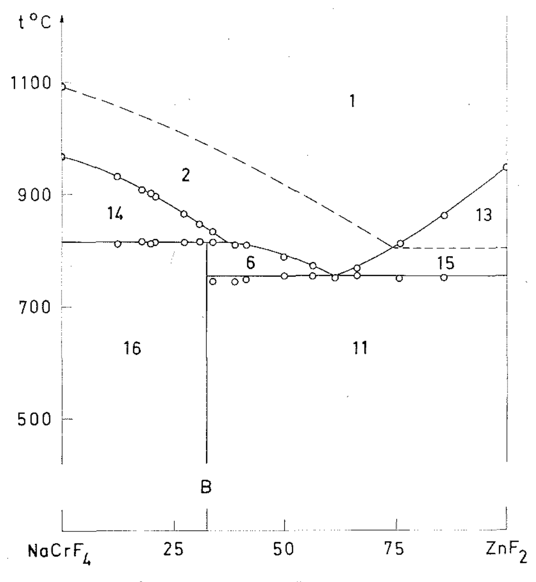


Fig. 2. — Coupe $NaCrF_4$-ZnF_2.

pseudo-binaires possibles. Après examen, les sept lignes pseudo-binaires représentées sur la figure 3 ont été retenues. Elles découpent le triangle NaF-ZnF_2-CrF_3 en sept triangles secondaires, tels qu'à tout mélange solide pris à l'intérieur de l'un quelconque de ces triangles, il correspond un mélange des trois phases situées aux sommets.

TABLEAU

Domaines	Phases en équilibre	Domaines	Phases en équilibre
1	liq	9	liq + $NaZnF_3$ + βNa_3CrF_3
2	liq + CrF_3	10	liq + T + $NaZnF_3$
3	liq + T	11	CrF_3 + ZnF_2 + T
4	liq + βNa_3CrF_6	12	$NaZnF_3$ + ZnF_2 + T
5	liq + $NaZnF_3$	13	liq + ZnF_2
6	liq + CrF_3 + T	14	liq + CrF_3 + $NaCrF_4$
7	liq + T + ZnF_2	15	liq + CrF_3 + ZnF_2
8	liq + T + βNa_3CrF_6	16	CrF_3 + $NaCrF_4$ + T

PHASE $NaCrF_4$. — Des monocristaux de cette phase ont pu être isolés après fusion, suivie d'un refroidissement lent (1°/mn). Les clichés de cristal oscillant, de Weissenberg et de précession ont permis de déterminer les caractéristiques cristallographiques : système

monoclinique, groupe d'espace P $2_1/c$, d_{mes} = 3,32, Z = 4. L'affinement des paramètres, à partir du spectre de diffraction X, donne les valeurs :

$$a = 7{,}81 \pm 0{,}01 \text{ Å}, \quad b = 5{,}31 \pm 0{,}01 \text{ Å}, \quad c = 7{,}39 \pm 0{,}01 \text{ Å}, \quad \beta = 101{,}8 \pm 0{,}2°.$$

FLUORURE T : $Na_{1,87}Zn_{0,90}Cr_{1,11}F_7$. — Le fluorure quaternaire T est obtenu en phase pure par recuit à 750° pendant 15 h d'un mélange : 48,2 NaF-23,1 ZnF_2-28,7 CrF_3. Son point de fusion a été déterminé par ATD pour un échauffement de 300°/h. L'enregistrement ne comporte qu'un seul pic endothermique à 825°, indiquant une fusion

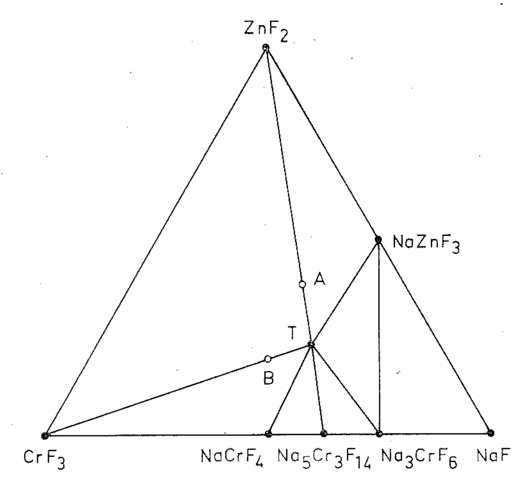


Fig. 3. — Coupe isotherme à 600° du système NaF-ZnF_2-CrF_3.

congruente. On note cependant que le spectre de diffraction X obtenu après refroidissement est différent de celui de départ : ceci montre que T est dimorphe et que la température de la transformation non réversible (ou très lentement réversible) est voisine de celle de la fusion.

Par fusion et refroidissement lent de la phase pure on n'obtient que des monocristaux de la variété « haute température » β. Leur symétrie a été déterminée par examen des clichés de cristal oscillant, de Weissenberg et de précession. β T est triclinique, groupe spatial P 1 ou P $\bar{1}$:

$$a = 7{,}42 \pm 0{,}01 \text{ Å}, \quad b = 7{,}29 \pm 0{,}01 \text{ Å}, \quad c = 7{,}27 \pm 0{,}01 \text{ Å},$$
$$\alpha = 120{,}8 \pm 0{,}1°, \quad \beta = 120{,}5 \pm 0{,}1°, \quad \gamma = 59{,}4 \pm 0{,}1°.$$

Pour obtenir des monocristaux de α T nous avons utilisé un mélange de composition 45 NaF-40 ZnF_2-15 CrF_3, dont le point de fusion, 750°, est inférieur à la température de transformation de T. Après fusion on obtient un mélange de monocristaux de $NaZnF_3$, ZnF_2 et α T : la coloration verte de ces derniers permet de les identifier aisément. α T est également triclinique :

$$a = 29{,}63 \pm 0{,}01 \text{ Å}, \quad b = 7{,}32 \pm 0{,}01 \text{ Å}, \quad c = 7{,}30 \pm 0{,}01 \text{ Å},$$
$$\alpha = 120{,}6 \pm 0{,}1°, \quad \beta = 120{,}1 \pm 0{,}1°, \quad \gamma = 59{,}8 \pm 0{,}1°.$$

La densité pycnométrique, 3,53, mesurée à 25° avec du xylène comme liquide de référence, impose huit groupements formulaires par maille. Cette valeur est en bon accord avec celle calculée, 3,50, pour la formule chimique attribuée à T : $Na_{1,87}Zn_{0,90}Cr_{1,11}F_7$.

On remarque que les deux variétés de T sont tricliniques et ont des spectres X analogues : le paramètre *a* α est environ quatre fois plus grand que *a* β, les autres paramètres sont sensiblement identiques : β T comporte donc deux motifs par maille. Par ailleurs, le passage α → β doit se faire sans effet thermique notable : nous ne l'avons pas décelé à l'ATD.

Les résultats des travaux exposés dans la présente Note feront l'objet d'une publication plus détaillée. Par ailleurs, l'étude du ternaire NaF-ZnF_2-CrF_3 se poursuit par ATD, afin d'établir son diagramme d'équilibre solide-liquide.

(*) Séance du 30 septembre 1974.

(1) Fiche ASTM n° 20-1182.

(2) A. DE KOZAK, *Thèse de Doctorat ès Sciences*, Université de Paris VI, 1970; *Rev. Chim. Min.*, 8, 1971, p. 301.

Université Pierre et Marie Curie, Paris VI,
Laboratoire de Chimie minérale,
E. R. n° 9 du C. N. R. S.,
Tour 54,
4, *place Jussieu,*
75230 *Paris-Cedex*-05.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèses à partir du chlorométhyl-2 benzo [b] furanne : dihydro-3.4 1 H thiinno [3.4-b] [1] benzofuranne, 1 H-thiinno [3.4-b] [1] benzofuranne et leurs dérivés; dihydro-6.12 oxo-12 benzothiépinno [3.4-b] [1] benzofuranne.* Note (*) de MM. **Paul Cagniant** et **Gilbert Kirsch**, transmise par M. Georges Champetier.

Les auteurs étudient la préparation et la cyclisation des acides [benzo [*b*] furyl-2 méthyl mercapto] acétique, α-[benzo [*b*] furyl-2 méthyl mercapto] propionique, β-[benzo [*b*] furyl-2 méthyl mercapto] propionique, réalisant après réduction des composés oxo obtenus la synthèse du dihydro-3.4 1H thiinno [3.4-*b*] [1] benzofuranne et de son dérivé méthylé en 3; les thiinnes correspondantes sont obtenues par déshydratation de l'alcool en 4; par contre la synthèse du tétrahydro-1.2.3.5 thiépinno [3.4-*b*] [1] benzofuranne n'a pu être effectuée. A partir du chlorométhyl-2 benzo [*b*] furanne la synthèse du dihydro-6.12 benzothiépinno [3.4-*b*] [1] benzofuranne n'a pu être menée à son terme ultime.

Dans la série benzo [*b*] thiophénique la dihydro-3.4 1 H [1] benzo thiéno [2.3-*c*] thiinne (I) et certains dérivés ont été récemment préparés [(1), (2)], par contre en série benzo [*b*] furannique aucune étude analogue n'a encore été effectuée. Dans la présente Note nous décrivons nos recherches dans la série 1 H-thiinno [3.4-*b*] [1] benzofurannique : en partant du chlorométhyl-2 benzo [*b*] furanne (II) [(3), (4)] par réaction avec la thiourée et par l'intermédiaire de (VIII) (4) nous accédons avec un bon rendement au [benzo [*b*] furyl-2 méthyl] thiol (IX) qui, sodé dans l'éthanol et condensé avec le bromacétate d'éthyle, l'α-bromopropionate d'éthyle et le β-bromopropionate d'éthyle, donne respectivement le [benzo [*b*] furyl-2 méthyl mercapto] acétate d'éthyle (X), le α-[benzo [*b*] furyl-2 méthyl mercapto] propionate d'éthyle (XI) et le β-[benzo [*b*] furyl-2 méthyl mercapto] propionate d'éthyle (XII). Les acides correspondants (XIII), (XIV) et (XV) sont facilement obtenus par hydrolyse alcaline et convertis en les chlorures d'acides correspondants, au moyen de $SOCl_2$.

La cyclisation de ces chlorures a été conduite dans les conditions usuelles (CS_2-$SnCl_4$ à 0°) et donne les cétones attendues (XVI) et (XVII) : dihydro-3.4-oxo-4 1 H thiinno [3.4-*b*] [1] benzofuranne et son dérivé méthylé en 3, par contre le chlorure de l'acide (XV) est entièrement résinifié : la synthèse du tétrahydro-1.2.3.5 thiépinno [3.4-*b*] [1] benzofuranne (VI) n'est pas réalisable par cette voie. Le passage aux hétérocycles (II) et (III) se fait seulement au moyen du mélange $LiAlH_4$-$AlCl_3$ (5), la technique de Minlon conduisant à la destruction de la molécule [dégradation alcaline des aroyl-3 benzo [*b*] furannes de W. B. Whalley (6)].

La réduction des cétones (XVI) et (XVII) au moyen de $NaBH_4$ conduit aux alcools (XVIII), (XIX) attendus, déshydratés facilement (1 goutte d'APP sous grand vide) avec 80 % de rendement respectivement en 1 H-thiinno [3.4-*b*] [1] benzofuranne (V) et son dérivé méthylé en 3 (V).

Pour accéder aux dérivés [1] benzothiépinno [3.4-*b*] benzofuranniques nous avons condensé le chlorométhyl-2 benzo [*b*] furanne (VII) avec le thiosalicylate d'éthyle sodé au sein de l'éthanol absolu : le [benzo [*b*] furyl-2 méthyl mercapto]-2 benzoate d'éthyle (XX) est saponifié en l'acide (XXI) correspondant dont le chlorure est cyclisé avec 90 % de rendement (CS_2-$SnCl_4$) en dihydro-6.12 oxo-12 benzothiépinno [3.4-*b*][1] benzofuranne (XXII). Ce composé n'a pu être réduit par $LiAlH_4$-$AlCl_3$ en dihydro-6.12 benzo [3.4-*b*] [1] benzofuranne.

La structure des composés décrits a été vérifiée par analyse centésimale et spectrographie ultraviolette, infrarouge et de RMN ([7]).

(I) X = S, R = H et CH_3
(II) X = 0, R = H
(III) X = 0, R = CH_3

(IV) R = H
(V) R = CH_3

(VI)

(VII) R = Cl
(VIII) R = S—C(=NH)—NH_2, HCl
(IX) R = SH
(X) R = $SCH_2COOC_2H_5$
(XI) R = $SCH(CH_3)$—$COOC_2H_5$
(XII) R = $S(CH_2)_2COOC_2H_5$
(XIII) R = SCH_2COOH
(XIV) R = $SCH(CH_3)$—COOH
(XV) R = $S(CH_2)_2COOH$

(XVI) R = H
(XVII) R = CH_3

(XVIII) R = H
(XIX R = CH_3

(XX) R = $COOC_2H_5$
(XXI) R = COOH

(XXII) R = R = O
(XXIII) R = R = H

(XXIV)

DESCRIPTION DES COMPOSÉS NOUVEAUX OBTENUS :

(VII) préparé selon ([3]) à partir du carbéthoxy-2 benzo [*b*] furanne, paillettes incolores, vésicantes et lacrymogènes (éther de pétrole), F 36° [F 35-36° ([3])].

(VIII) $C_{16}H_{11}ClOSN_2$, paillettes incolores (alcool), F 205°, [F 194-196°] ([4]).

(IX) C_9H_8OS, huile incolore d'odeur désagréable, d_4^{20} 1,191, n_D^{20} 1,6228, nous avons isolé comme sous-produit de la synthèse de (IX) le composé (XXIV) $C_{11}H_{11}O_2S$, paillettes incolores (alcool), F 73° (obtenu avec 20 % de rendement).

(X) $C_{13}H_{14}O_3$, huile incolore, d_4^{20} 1,193, n_4^{20} 1,5746; acide correspondant (XIII), $C_{11}H_{10}O_3S$, huile visqueuse, n_D^{20} 1,6063, amide de cet acide $C_{18}H_{14}O_2SN$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 132°.

(XI) $C_{14}H_{16}O_3S$, huile incolore, d_4^{20} 1,165, n_D^{20} 1,5651, acide correspondant $C_{12}H_{12}O_3S$, huile incolore visqueuse, n_D^{20} 1,5995, amide correspondant $C_{12}H_{13}O_2SN$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 106°.

(XII) $C_{14}H_{16}O_3S$, huile visqueuse; acide correspondant (XV) $C_{12}H_{12}O_3S$ paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 63°; amide de cet acide $C_{12}H_{13}O_2SN$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 93°.

(XVI) $C_{11}H_8O_2S$, aiguilles incolores (alcool), F 105,5°.

(XVII) $C_{12}H_{10}O_2S$, aiguilles incolores (alcool), F 102°; dinitro-2.4 phénylhydrazone $C_{18}H_{14}O_5SN_4$, paillettes rouges (alcool-benzène), F_{inst} 274°.

(XVIII) $C_{11}H_{10}O_2S$, aiguilles incolores (benzène-éther de pétrole), F 113°; phényluréthanne de cet alcool $C_{18}H_{15}O_3SN$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 203°.

(XIX) $C_{12}H_{12}O_2S$, paillettes incolores (alcool), F 125°.

(II) $C_{11}H_{10}OS$, paillettes incolores (alcool), F 95° [F 94,4-95 ([8]) obtenu par la méthode de Shéradsky ([9]) et dénommé par erreur 1.2-dihydro-1 H-thiopyranno [3.4-*b*] benzofuranne ([8])], complexe avec la trinitro-2.4.7 fluorénone $C_{24}H_{15}O_8SN_3$ aiguilles orangées (alcool absolu), F 80°.

(III) $C_{12}H_{12}OS$, paillettes incolores (alcool) F 65°; picrate $C_{18}H_{15}OS_8N_3$, paillettes brunes (alcool absolu), F 72°; complexe avec la trinitro-2.4.7 fluorénone $C_{25}H_{15}O_8SN_3$, paillettes brun foncé (alcool absolu), F_{inst} 126°.

(IV) $C_{11}H_8OS$, paillettes incolores (MeOH), F 79°, s'oxydant avec résinification à l'air et à la lumière; picrate $C_{17}H_{11}O_8SN_3$, paillettes grenat (alcool absolu) F 98,5°; complexe avec la trinitro-2.4.7 fluorénone $C_{24}H_{13}O_2SN_3$ aiguilles brun foncé (alcool absolu), F 131°.

(V) $C_{12}H_{10}OS$, paillettes incolores instables (alcool), F 60°; picrate $C_{18}H_{13}O_8SN_3$, paillettes brun rouge (alcool absolu), F 86,5°; complexe avec la trinitro-2.4.7 fluorénone $C_{25}H_{15}O_8SN_3$ paillettes brun foncé (alcool absolu), F 126°.

(XX) $C_{16}H_{16}O_3S$, $E_{2,5}$ 235° huile jaune cristallisant, paillettes incolores (alcool), F 69°; acide correspondant $C_{16}H_{12}O_3S$, paillettes incolores (alcool), F 210,5°; amide correspondant $C_{16}H_{13}O_2SN$, paillettes incolores (benzène), F 169°.

(XXII) $C_{16}H_{10}O_2S$, paillettes incolores (benzène-alcool), F 117°.

(*) Séance du 5 août 1974.

([1]) P. CAGNIANT, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, 1086.
([2]) Th. E. YOUNG et C. R. HAMEL, *J. Org. Chem.*, 35, 1970, p. 817.
([3]) R. GAERTNER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 4400.
([4]) A. L. MNDZHOYAN et A. A. AROYAN, *Izv. Akad. Nauk. Arm. SSR. Khim. Nauki*, 14, 1961, p. 591; *Chem. Abstr.*, 58, 5606, 1963.
([5]) J. M. BREWSTER et H. O. BAYER, *J. Org. Chem.*, 29, 1964, p. 105.
([6]) W. B. WHALLEY et G. LLOYD, *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 3213.
([7]) D. CAGNIANT, P. CAGNIANT et G. KIRSCH (à paraître au *Bull. Soc. Chim. Fr.*).
([8]) L. A. AKSANOVA, N. F. KUCHEROVA et V. A. ZAGOREVSKII, *Khim. Geterotsikl. Soedin.* (3), 1973, p. 315.
([9]) T. SHERADSKY, *Tetrah. Lett.*, 1966, p. 5225.

Université de Metz,
Laboratoire de Chimie organique,
Synthèse et réactivité des Hétérocycles,
Ile du Saulcy, 57000 *Metz.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Mécanisme d'hydrolyse du butylcarbamoyl-*1 *benzimidazole carbamate de méthyle en solution acide.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Calmon** et **Daniel Sayag**, transmise par M. Georges Champetier.

En milieu acide, le mécanisme d'hydrolyse du butylcarbamoyl-1 benzimidazole carbamate de méthyle par catalyse intramoléculaire est discuté concurremment à celui faisant intervenir une attaque nucléophile du solvant.

Dans une Note précédente ([1]) nous avons abordé l'étude de l'influence du pH sur la cinétique d'hydrolyse du butylcarbamoyl-1 benzimidazole carbamate de méthyle, ou « bénomyl », fongicide systémique très utilisé en phytopathologie. Les résultats obtenus à 25°C, en milieu eau-méthanol à 50 % en volume, ont été rapportés sur une courbe exprimant la variation du logarithme de la constante de vitesse observée, du pseudo-premier ordre, en fonction du pH. Elle fait apparaître une inhibition de la réaction par les acides pour des pH inférieurs à 2,5 et une indépendance du pH pour les milieux moins acides.

L'examen détaillé des spectres ultraviolets obtenus en fin de réaction montre qu'en milieu acide, dans tout le domaine de pH étudié, le produit final est le benzimidazole carbamate de méthyle (BCM).

Ces premiers résultats laissent suggérer un mécanisme mettant en jeu une attaque nucléophile de l'eau sur le carbonyle du groupe butylcarbamoyle. Toutefois une catalyse intramoléculaire spontanée peut aussi être envisagée. Pour lever cette indétermination nous nous sommes proposé d'obtenir de nouvelles données expérimentales, pour notamment savoir s'il existe ou non une catalyse basique générale.

RÉSULTATS. — L'influence de la concentration en tampon sur la vitesse de réaction est négligeable pour les mélanges acide formique-formiate et acide acétique-acétate. Une catalyse basique générale, si elle existe, est anormalement faible.

Une étude cinétique effectuée dans l'eau lourde à pH = 3,0 conduit à un effet isotopique k_H/k_D de 1,3 qui ne permet pas de conclure à l'existence d'un transfert de proton lent. Cette faible valeur peut s'expliquer par un effet isotopique secondaire.

Dans la zone de pH inférieurs à 2,5 où une diminution de la vitesse est observée avec un accroissement de l'acidité du milieu, nous avons mis en évidence une forme protonée du « bénomyl » en déterminant un pK_a d'ionisation par méthode spectrophotométrique ([2]) dans les mêmes conditions de température et de milieu que celles utilisées pour l'étude cinétique : $pK_a = 1,1$. Pour cette mesure, la variation du rapport des formes protonée et non protonée en fonction du pH a été suivie sur la bande d'absorption du « bénomyl » à 293,5 nm.

DISCUSSION. — Pour expliquer le palier de la courbe de pH et l'inhibition observée dans les milieux les plus acides deux mécanismes peuvent être envisagés.

1° La réaction du solvant met en jeu deux molécules d'eau, l'une jouant le rôle d'agent nucléophile, l'autre de catalyseur basique :

L'équation d'état stationnaire écrite à partir de ce schéma conduit à une loi de vitesse :

$$k_{\text{obs}} = \frac{k_2\, k_1}{k_{-1}\, a_{\text{H}} + k_2}$$

en accord avec la courbe de pH. En effet elle rend compte de l'inhibition par les acides lorsque a_{H} est suffisamment important alors que dans les milieux moins acides, correspondant au palier de la courbe où $k_{\text{obs}} \simeq k_1$, elle montre que la première étape est déterminante. Dans ce cas, la réaction doit être soumise à une catalyse basique générale, ce qui ne semble pas vérifié. Par ailleurs ce mécanisme ne permet pas d'expliquer la solvolyse observée dans divers solvants [(3), (4)]. Pour ces raisons nous pensons pouvoir l'écarter, bien qu'il ait été proposé pour l'hydrolyse des N-acylimidazoles et des N-benzoylimidazoles (5).

2° Une catalyse intramoléculaire spontanée peut être envisagée : la formation d'une liaison hydrogène entre l'atome d'hydrogène du groupe carbamoyle et l'azote N_1 du benzimidazole donne naissance à un cycle à quatre centres, instable, qui par ouverture conduit au benzimidazole carbamate de méthyle et à l'isocyanate de butyle.

Un tel mécanisme intramoléculaire a été proposé pour l'hydrolyse de l'urée en milieu acide (6) et permet de comprendre aussi celle de la phénylurée (7).

Pour expliquer l'inhibition de la réaction observée pour les pH les plus acides nous sommes amenés à envisager la formation d'une molécule protonée du butylcarbamoyl-1 benzimidazole carbamate de méthyle. Par analogie avec le benzimidazole nous admettons que la protonation a lieu sur l'atome d'azote N_3, ce qui conduit par effet électronique à une diminution de l'électronégativité de l'atome d'azote N_1 et par suite à une inhibition de la catalyse intramoléculaire, en accord avec les résultats obtenus pour des pH inférieurs à 2,5.

A partir de ce schéma réactionnel, l'équation d'état stationnaire permet d'écrire l'équation de vitesse :

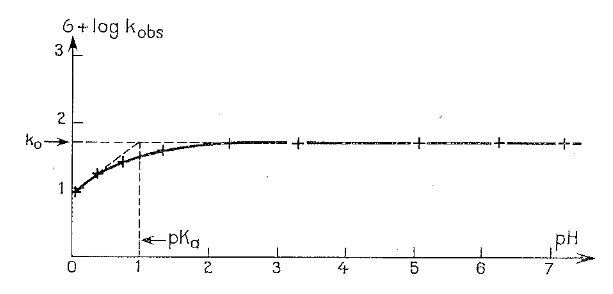
$$k_{\text{obs}} = \frac{k_0 K_a}{K_a + a_H},$$

où K_a représente la constante d'acidité du substrat protoné.

Cette loi de vitesse est bien en accord avec nos résultats expérimentaux :

— lorsque a_H est négligeable devant K_a, pour des pH supérieurs 2,5, nous avons $k_0 \simeq k_{\text{obs}} = 0{,}5 . 10^{-4}\ s^{-1}$,

— lorsque a_H est supérieur à K_a, pour des pH inférieurs à 2,5, le graphe devient une droite de pente 1 qui s'explique par la protonation du substrat. Cette portion de courbe nous a permis d'évaluer le pK_a de la forme protonée du substrat à l'intersection de la droite de pente 1 et de la droite horizontale observée entre pH 2,5 et 7. La valeur du pK_a, voisine de 1, obtenue ainsi par voie cinétique est en bon accord avec celle de 1,1, mesurée par voie spectrophotométrique. Ce résultat confirme donc l'inhibition de la réaction par la forme protonée du substrat suivant le mécanisme envisagé, qui fait intervenir une catalyse intramoléculaire.



Enfin, ces conclusions permettent de penser que la conversion du « bénomyl » en BCM s'effectue aussi par catalyse intramoléculaire au niveau de la sève qui véhicule ce fongicide dans la plante, sans qu'il soit nécessaire d'envisager un processus enzymatique. Le temps de transformation au sein de la plante est d'ailleurs sensiblement le même que celui observé en milieu aqueux neutre ou légèrement acide.

(*) Séance du 26 août 1974.

(1) J.-P. Calmon et D. Sayag, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 875.
(2) P. Maroni et J.-P. Calmon, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 519.
(3) G. P. Clemons et H. D. Sisler, *Phytopathology*, 59, 1969, p. 705.
(4) W. W. Kilgore et E. R. White, *Bull. Environ. Cont. Toxicol.*, 5, 1970, p. 67.
(5) M. Choi et E. R. Thornton, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96, 1974, p. 1428.
(6) D. G. Show et W. H. R. Walker, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 5769.
(7) J.-P. Calmon et C. Doux, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 699.

Institut National Polytechnique de Toulouse,
École Nationale Supérieure Agronomique,
Laboratoire de Chimie,
145, *avenue de Muret,*
31076 *Toulouse-Cedex.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude de la résistance de polarisation des alliages inoxydables dans les solutions concentrées de* $MgCl_2$. Note (*) de MM. **Jean-Marie Gras** et **Manuel da Cunha Belo**, présentée par M. Georges Chaudron.

Nous montrons qu'il existe une relation entre la sensibilité à la corrosion sous tension des alliages inoxydables et leur résistance de polarisation dans les solutions de $MgCl_2$. Aux alliages sensibles correspondent le plus souvent des valeurs très élevées de la résistance de polarisation. Cependant, c'est dans l'écart entre les valeurs de la résistance de polarisation répresentatives des états recuits et déformés plastiquement que réside le critère de sensibilité le plus général.

Nous avons étudié le comportement électrochimique d'alliages inoxydables Fe-Cr-Ni de composition chimique, structure et pureté diverses, dans des solutions concentrées bouillantes de $MgCl_2$, milieu spécifique de la corrosion sous contrainte. Il s'agissait

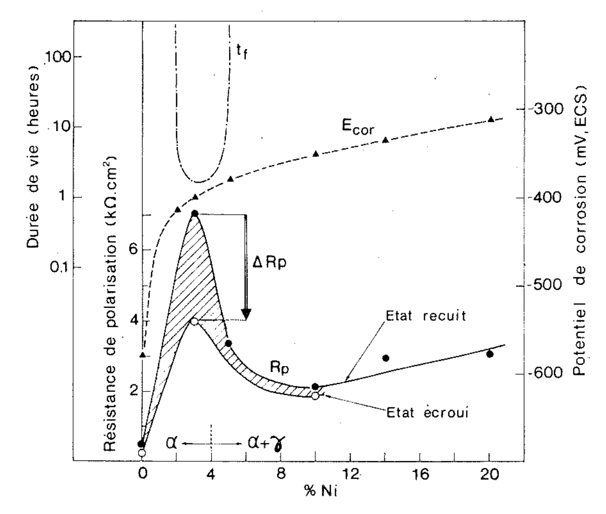


Fig. 1. — Influence de la teneur en nickel sur la résistance de polarisation (R_P), le potentiel de corrosion (E) et la durée de vie (t_f) des alliages purs renfermant 25 % de chrome. Les valeurs de E et R_P sont celles prises par les alliages après séjour de 5 h dans les solutions de $MgCl_2$ bouillant à 138°C. La courbe t_f donne la durée de vie des éprouvettes exposées au $MgCl_2$ sous charge constante.

d'établir, par la mesure systématique de la résistance de polarisation, une relation entre la conductivité du film à caractère passivant formé dans ce milieu corrosif et la sensibilité des alliages à la corrosion fissurante.

Nous avons utilisé la technique de polarisation linéaire qui consiste à mesurer le rapport potentiel-courant dans un domaine de potentiels voisin du potentiel d'équilibre; on admet que pour des surtensions faibles, inférieures à environ 10 mV, l'inverse de la pente de la courbe $I = f(E)$ a les dimensions d'une résistance (1); dans nos expériences, nous avons

mesuré la variation de potentiel provoquée par l'application d'un courant cathodique de 2 μA/cm² aux éprouvettes exposées aux solutions de $MgCl_2$. Les éprouvettes sont utilisées, soit à l'état recuit, soit à l'état écroui obtenu par déformation de 50 % par laminage.

La figure 1 indique les valeurs de la résistance de polarisation (R_P) d'aciers ferritiques et austéno-ferritiques très purs (pureté globale supérieure à 99,99 %) contenant 25 % de chrome et des teneurs croissantes en nickel. L'évolution de R_P en fonction de la teneur en nickel présente un maximum correspondant à 3 % de nickel, alors que la courbe relative aux potentiels d'équilibre (E) ne présente aucune singularité pour cette concentration. Les valeurs de R_P caractérisant les alliages à l'état recuit sont inférieures à celles que présentent les mêmes matériaux après écrouissage ([3]). La chute de R_P due à l'écrouissage

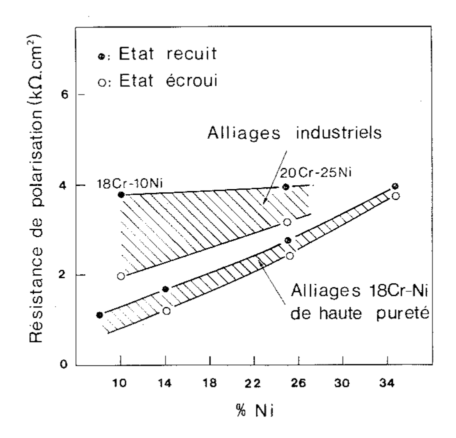


Fig. 2. — Influence de la teneur en nickel sur la résistance de polarisation d'austénites de puretés diverses. Les valeurs de la résistance de polarisation sont celles prises par les alliages après séjour de 20 h dans les solutions de $MgCl_2$ bouillant à 142°C.

(diminution ΔR_P) est d'autant plus importante que les alliages sont plus sensibles à la corrosion fissurante; en effet, ΔR_P atteint sa valeur maximale quand la durée de vie des alliages soumis au test de corrosion sous tension est minimale (courbe t_f).

Pour les alliages de structure austénitique, nous avons été amenés à comparer le comportement électrochimique des alliages très purs, pratiquement insensibles à la corrosion fissurante ([2]), à celui des alliages moins purs, très sensibles à ce phénomène. La figure 2 montre que la valeur de R_P des alliages de pureté industrielle est nettement supérieure à celle des alliages de haute pureté, à teneur en nickel équivalente. Cependant, l'influence de la pureté des alliages sur R_P diminue très fortement quand la teneur en nickel augmente.

TABLEAU

Influence des métalloïdes sur la résistance de polarisation de l'acier austénitique pur de composition 18 % Cr-14 % Ni

Alliage	R_P (10^3 Ω.cm²)
Sans addition	1,7
Avec 0,15 % N	2,4
Avec 0,1 % P	2,6

En outre, la diminution ΔR_P due à l'écrouissage est d'autant plus importante que la sensibilité des alliages à la fissuration est grande. L'addition d'éléments réputés néfastes (N, P) du point de vue de la résistance des aciers austénitiques à la corrosion sous tension, augmente la valeur de R_P (tableau).

Ces résultats semblent montrer qu'une forte sensibilité des alliages à la corrosion fissurante est nécessairement liée à une valeur ΔR_P très importante et correspondant le plus souvent, à une valeur de R_P élevée. L'importance du facteur ΔR_P est confirmée par l'étude électrochimique d'alliages renfermant des éléments métalliques ayant une influence très

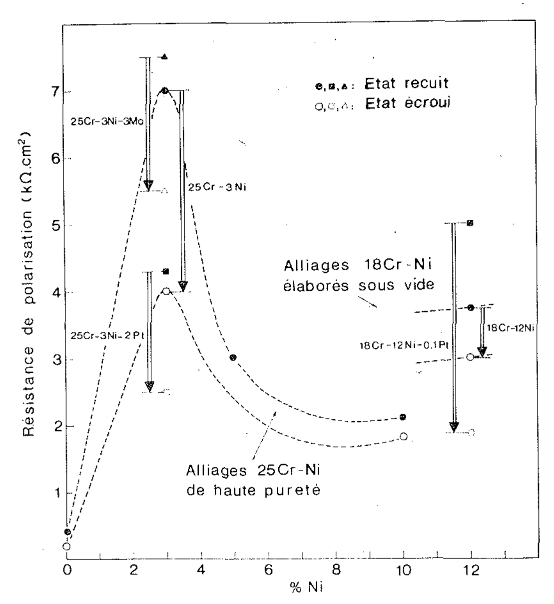


Fig. 3. — Influence des éléments d'addition sur la résistance de polarisation de deux types d'alliages : aciers ferritiques de composition 25 % Cr-3 % Ni et austénites de composition 18 % Cr-12 % Ni. Les conditions expérimentales sont identiques à celles de la figure 1.

marquée sur leur résistance à la fissuration. C'est ainsi que la mesure de R_P semble pouvoir rendre compte du comportement d'alliages renfermant du platine.

Le diagramme de la figure 3 indique que l'addition de platine aux austénites de composition 18 % Cr-12 % Ni, augmente de façon notable la valeur ΔR_P, en accord avec le fait expérimental bien établi à savoir que l'addition de platine aux austénites est extrêmement néfaste vis-à-vis de leur résistance à la corrosion fissurante. Le même diagramme indique que l'addition de platine aux aciers ferritiques (25 % Cr-3 % Ni) provoque une diminution de ΔR_P; cette diminution est également en accord avec l'influence bénéfique du platine sur la résistance des aciers ferritiques à la fissuration; dans les deux cas, la relation entre la valeur ΔR_p et la sensibilité des alliages est vérifiée. Nous observerons, par ailleurs, que l'addition de molybdène aux aciers ferritiques exerce sur leur comportement dans les solutions de $MgCl_2$, une influence comparable à celle du platine. En effet, par l'addition de 3 % de molybdène à l'acier de composition 25 % Cr-3 % Ni, la valeur de ΔR_P est rendue plus faible et la résistance à la corrosion fissurante améliorée.

En conclusion, l'ensemble de nos résultats montre que la plupart des facteurs métallurgiques ayant une influence sur la sensibilité des alliages inoxydables à la corrosion fissurante, agissent sur leur résistance de polarisation. C'est notamment le cas du nickel dans les aciers ferritiques et celui de certains éléments (le plus souvent sous forme d'impuretés) pour les alliages austénitiques. Il apparaît que la résistance des alliages à la fissuration est en relation avec la chute de résistance de polarisation (ΔR_p) provoquée par la déformation plastique.

Le rôle fondamental joué par le film de passivation dans le mécanisme de la corrosion sous tension est bien mis en évidence par l'existence de cette relation que nous venons d'établir.

L'étude d'échantillons écrouis permet de penser que le stade initial du processus de la corrosion fissurante proviendrait d'une augmentation de la conductivité du film de passivation dans certains sites où se seraient accumulés les défauts créés par la contrainte mécanique.

(*) Séance du 30 septembre 1974.

(1) M. Stern et A. L. Geary, *J. Electrochem. Soc.*, 104, 1957, p. 56.

(2) M. Da Cunha Belo et J. Montuelle, *Corrosion*, France, 20, 1972, p. 105.

(3) Il s'agit dans ces expériences d'une déformation de 50 % obtenue par laminage. Cependant, des essais complémentaires réalisés sur des éprouvettes déformées par traction et exposées au $MgCl_2$ (avec ou sans charge appliquée) donnent des résultats équivalents.

Centre d'Études de Chimie métallurgique du C. N. R. S.,
15, *rue Georges-Urbain,*
94400 *Vitry-sur-Seine.*

ÉLECTROCHIMIE. — *Comportement électrochimique d'hydrocarbures polynucléaires dans l'acide sulfurique et les oléums.* Note (*) de M. **Philippe Gaillochet** et Mme **Denise Bauer**, présentée par M. Gaston Charlot.

L'étude électrochimique de quelques hydrocarbures polynucléaires en solution dans l'acide sulfurique concentré conduit à sélectionner le coronène comme référence de potentiel indépendante du solvant, ce qui permet de relier entre elles les propriétés des oléums dilués et celles des mélanges eau-acide sulfurique.

L'acide sulfurique concentré constitue un milieu souvent utilisé pour obtenir des radicaux cations [(1) et (2)]. En particulier, les hydrocarbures polynucléaires (Ar) y sont le plus souvent oxydés par le solvant en leur radical $Ar^{\cdot +}$; ce radical est lui-même oxydable chimiquement ou électrochimiquement en dication Ar^{2+} (3). Par ailleurs, il a été montré que le potentiel apparent du couple $Ar^{\cdot +}/Ar^{2+}$ peut servir de référence de potentiel indépendante du solvant (4); le système red-ox $Pn^{\cdot +}/Pn^{2+}$ du pérylène (Pn) a ainsi été utilisé pour relier entre elles les propriétés des mélanges eau-acide sulfurique (5).

Dans le but de réaliser une comparaison analogue pour l'acide sulfurique concentré ou pur et les oléums, nous avons étudié, dans ces milieux, des composés pouvant servir de références de potentiel et, plus précisément, les hydrocarbures polynucléaires.

Les mélanges eau-acide sulfurique sont d'autant plus oxydants qu'ils sont plus concentrés en acide sulfurique [(6) et (7)]. Pour l'étude de l'acide concentré ou pur et des oléums, il convient donc de sélectionner les hydrocarbures pour lesquels le potentiel du couple $Ar^{\cdot +}/Ar^{2+}$ est le plus élevé possible, de façon à ce que la transformation $Ar^{\cdot +} \rightleftarrows Ar^{2+} + e^-$ soit observable dans le domaine d'électroactivité du milieu.

A la suite d'une étude bibliographique [(8) à (11)], nous avons retenu six hydrocarbures : le pérylène, le phénantrène, le chrysène, le pyrène, le 1-2 benzanthracène et le coronène. Ces composés sont solubles et électroactifs dans l'acide sulfurique concentré ou pur et dans les oléums. Nous nous sommes intéressés à leur oxydation électrochimique.

TABLEAU

Comportement de six hydrocarbures polynucléaires dans l'acide sulfurique (m = 98 %).

	Pérylène	Phénanthrène	Chrysène	Pyrène	1-2 benzanthracène	Coronène
Paramagnétisme des solutions	oui	oui	non	non	non	oui
$E_{1/2}$ (V) (*)	0,14	0,80	0,44	0,42	0,46	0,50
Système électrochimique	rapide	lent	lent	lent	lent	rapide

*) par rapport à l'électrode de référence Hg/Hg_2SO_4, K_2SO_4 saturé dans l'eau, notée E. S. S.

Le tableau présente les résultats obtenus dans l'acide sulfurique de pourcentage en poids (m) égal à 98 % et montre que seuls le pérylène et le coronène qui donnent lieu à une réaction électrochimique réversible, permettent de déterminer aisément le potentiel

apparent des systèmes red-ox correspondants. Nous avons donc limité l'approfondissement de notre étude à ces deux composés :

★ Le coronène (Cor), insoluble dans l'acide sulfurique ($m = 96\%$), se dissout facilement pour $m = 98\%$. L'espèce obtenue est paramagnétique et confère aux solutions une couleur verte intense.

Les courbes intensité-potentiel correspondantes présentent une vague anodique bien définie dont la transformée logarithmique est une droite de pente 88 mV. Les courbes de voltammétrie cyclique comprennent un pic d'oxydation et un pic de réduction séparés par un intervalle de potentiel égal à 70 mV.

Il semble donc que l'on ait les réactions suivantes :

– Oxydation du coronène par l'acide sulfurique avec formation du radical $Cor^{\cdot +}$.

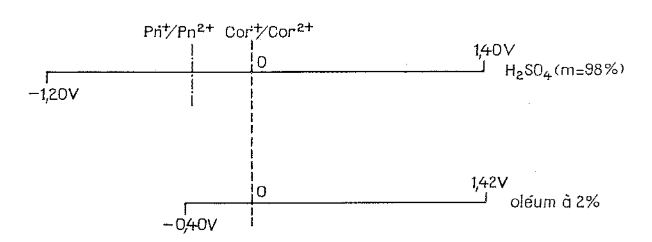
– Réaction électrochimique réversible suivant : $Cor^{\cdot +} \rightleftarrows Cor^{2+} + e^-$.

Le cation Cor^{2+} est instable dans le milieu. La vague anodique n'est pas purement régie par la diffusion : le rapport de l'intensité du courant de diffusion à la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode (ω) n'est constant que pour $\omega > 15$ trs/s et croît pour $\omega < 15$ trs/s. Une espèce oxydable est donc vraisemblablement régénérée. Une électrolyse effectuée à un potentiel égal à 0,6 V/E. S. S. conduit à la disparition de la vague pour une quantité d'électricité égale à 5 F par mole de coronène; la solution présente alors une coloration brune signalée pour être celle de la coronènequinone ([12]). Il semble donc que le cation Cor^{2+} se dismute selon la réaction :

$$5\,C_{24}H_{12}^{2+} + 2\,H_3O^+ + 8\,HSO_4^- \rightleftarrows 4\,C_{24}H_{12}^{\cdot +} + C_{24}H_{10}O_2 + 8\,H_2SO_4.$$

Ce type de réaction a déjà été observé pour le pérylène ([3]).

★ Le pérylène a été étudié par Bouchet ([3]) dans les mélanges eau-acide sulfurique ($m < 96\%$). Si l'on augmente la concentration des mélanges jusqu'à la composition de l'acide sulfurique pur, son comportement n'est pas modifié. Par contre, dans les oléums dilués, le composé obtenu par dissolution du pérylène n'est plus électroactif, à la différence de celui issu du coronène.



Comparaison des domaines d'électroactivité obtenus à une électrode de platine poli ($i = 10\ \mu A/mm^2$), en utilisant le système $Cor^{\cdot +}/Cor^{2+}$ comme référence de potentiel ($t = 5°C$).

Dans le domaine de concentration des mélanges eau-acide sulfurique où les deux radicaux $Pn^{\cdot +}$ et $Cor^{\cdot +}$ sont simultanément électroactifs, l'écart entre les potentiels de demi-vague mesurés est égal à 0,360 V. Cette valeur est en accord avec la valeur obtenue dans un autre solvant, le trichlorure d'antimoine fondu : $\Delta E_{1/2} = 0{,}350$ V ([13]), ce qui valide l'emploi de tels systèmes comme références de potentiel indépendantes du solvant.

Le radical $Cor^{\cdot +}$, assez stable dans l'acide sulfurique ($m = 98$ %), l'est également dans l'oléum à 2 % en poids d'anhydride sulfurique, à condition d'opérer à 5°C. En utilisant le couple $Cor^{\cdot +}/Cor^{2+}$ pour comparer les domaines d'électroactivité de ces deux milieux, on constate que le caractère oxydant de l'oléum à 2 % est nettement supérieur à celui de l'acide sulfurique ($m = 98$ %). Par contre, son pouvoir réducteur reste du même ordre (*fig.*).

(*) Séance du 30 septembre 1974.

(1) S. I. Weissman, E. de Boer et J. J. Conradi, *J. Chem. Phys.*, 26, 1956, p. 963.
(2) A. Carrington, F. Dravnieks et M. C. R. Symons, *J. Chem. Soc.*, 1959, p. 947.
(3) D. Bauer et M. Bouchet, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 828.
(4) M. Bouchet, *Thèse*, Paris, 1973.
(5) D. Bauer et M. Breant, *Electroanalytical Chemistry*, 8, éd. A. J. Bard, Dekker, New York, 1974, p. 281.
(6) M. Bouchet et D. Bauer (à paraître).
(7) P. Gaillochet et D. Bauer (à paraître).
(8) L. Eberson et K. Nyberg, *J. Amer. Chem .Soc.*, 88, 1966, p. 1686.
(9) H. Lund, *Acta Chem. Scand.*, 11, 1957, p. 1323.
(10) E. S. Pysh et N. C. Yang, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 2124.
(11) T. A. Gough et M. E. Peover, *Polarography* 1964, *Proceedings of the* 3rd *International Congress*, Macmillan, London, 1965, p. 1017.
(12) A. Zinke, F. Hanus et O. Ferrares, *Monatsh.*, 78, 1948, p. 343.
(13) D. Bauer, J.-P. Beck et P. Texier, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1335.

D. B. :
Laboratoire de Chimie analytique,
E. S. P. C. I.,
10, *rue Vauquelin,*
75231 *Paris-Cedex*-05;

Ph. G. :
Société Péchiney-Ugine-Kuhlmann,
23, *rue Balzac,*
75008 *Paris.*

CHIMIE THÉORIQUE. — *Un algorithme pour l'énumération graphe-théorique des molécules caténées par emmêlement.* Note (*) de M. **Dennis H. Rouvray**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous présentons un algorithme pour l'énumération des structures chimiques qui se forment par emmêlement des anneaux, et non par enlacement. Ces structures représentent un type de molécule caténée.

Nous avons auparavant exposé une méthode pour la représentation graphe-théorique des molécules caténées ou nouées ([1]), et aussi une méthode pour l'énumération de telles molécules ([2]). Dans notre énumération nous avons supposé que toutes les structures se forment par enlacements simples des anneaux constitutifs, comme l'indique la figure 1.



Fig. 1. — La représentation graphe-théorique d'un caténane enlacé (*a*) par un graphe dual (*b*).

La figure 1 (*a*) montre une molécule caténée par enlacement simple, et la figure 1 (*b*) montre la représentation graphe-théorique de cette structure. On peut prendre note que dans la figure 1 (*a*) toutes les paires d'anneaux qui sont liées, sont entrelacées par un enlacement, et non par un emmêlement des anneaux.

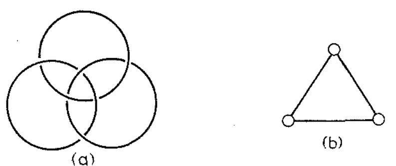


Fig. 2. — La représentation graphe-théorique d'un caténane emmêlé (*a*) par un graphe dual ayant des sommets ouverts (*b*).

Maintenant, considérons des molécules qui se forment par emmêlement des anneaux constituants, et qui donnent des structures réticulées ou caténées. Nous présentons d'ailleurs un algorithme pour l'énumération des telles structures, et nous donnons des résultats pour ceux qui contiennent jusqu'à six anneaux. Dans la figure 2 (*a*) nous illustrons une telle structure qui contient trois anneaux. Elle s'appelle une structure de Borromean. Dans cette structure aucune paire d'anneaux n'est reliée, mais la structure entière est pourtant reliée par de simples emmêlements des anneaux constituants. Pour former des structures de Borromean il s'ensuit qu'au moins trois anneaux sont nécessaires.

La représentation des structures de Borromean que nous présentons se fonde sur la méthode de représentation des structures caténées par enlacements simples ([1]). Mais afin

de distinguer les structures enlacées de celles qui se forment par emmêlement, nous introduisons ici un nouveau graphe. Dans cette représentation modifiée nous faisons usage des graphes ayant des sommets ouverts pour les structures emmêlées. Pour la structure montrée dans la figure 2 (*a*) nous employons donc le graphe de la figure 2 (*b*).

En utilisant trois anneaux, on peut construire seulement une structure de Borromean, à savoir celle qu'indique la figure 2 (*a*). Toute autre structure pour trois anneaux n'est pas reliée et peut être représentée par un arbre ou un graphe non connexe ([3]). Attendu qu'il existe plusieurs graphes sur trois sommets, il faut qu'on s'assure que les graphes correspondent à une structure de Borromean véritable.

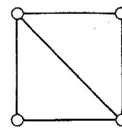
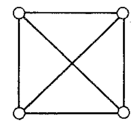



Fig. 3. — Une illustration de tous les graphes connexes sur quatre sommets qui correspondent aux structures emmêlées.

Dans le cas où on considère des structures de Borromean qui se forment à partir de quatre anneaux, on commence par la considération de tous les graphes connexes sur quatre sommets. Il y a un total de six graphes de cette sorte, ainsi que l'illustre la figure 2 dans la référence ([2]). De ces graphes, deux seulement correspondent aux structures de Borromean authentiques. Nous illustrons les deux graphes en question dans la figure 3.

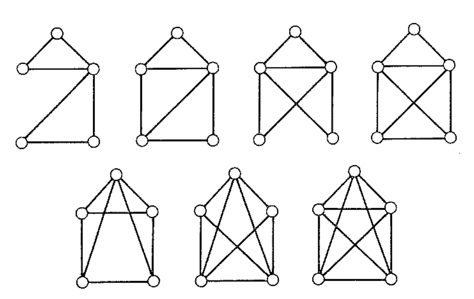


Fig. 4. — Une illustration de tous les graphes connexes sur cinq sommets qui correspondent aux structures emmêlées.

Quand nous parvenons aux structures qui contiennent cinq anneaux, un total de 21 graphes connexes est à considérer. Il ne faut cependant considérer que 15 de ces graphes, parce que six sont des arbres ([3]). Pour les 15 graphes on a réalisé des modèles, et on a trouvé que seulement sept de ces graphes correspondent aux structures véritables. Nous illustrons les sept graphes propres dans la figure 4.

Pour le cas où on considère six anneaux, on doit considérer un total de 112 graphes connexes. De celles-ci six sont des arbres et peuvent être éliminés de notre enquête. Nous pouvons aussi éliminer les graphes qui contiennent des chaînes périphériques, les graphes monocycliques, et les graphes bicycliques, parce que tous ces graphes ne correspondent pas aux structures authentiques. En construisant des modèles, on peut choisir parmi les graphes qui restent les graphes qui correspondent aux structures véritables, qui sont au nombre de 32.

Il est évident que, à la différence des molécules caténées par enlacement, il n'existe pas de solution simple pour des structures aussi emmêlées. Nous présentons donc un algorithme pour l'énumération des telles structures, qui paraît être de validité générale. Supposons que la structure de Borromean que nous considérons est la structure composée de n anneaux. Nous donnons maintenant les étapes successives pour l'énumération du nombre d'isomères topologiques (4) d'une telle structure.

Premièrement on constate le nombre des graphes connexes sur n sommets. Alors on suit les étapes suivantes. De ces graphes connexes éliminer : (i) tous les graphes qui sont des arbres; (ii) tous les graphes qui contiennent une chaîne périphérique; (iii) tous les graphes qui contiennent une chaîne intégrale sur trois sommets (ou plus), et qui est non ramifiée et qui ne forme pas partie d'une triangle; (iv) pour $n > 3$ tous les graphes monocycliques; (v) pour $n > 5$ tous les graphes bicycliques. Pour le cas $n = 6$ ce procédé réduit d'environ 36 % le nombre des graphes connexes à considérer. Des graphes qui restent, il faut déterminer ceux qui correspondent aux structures authentiques. On peut atteindre ce but par la construction des vrais modèles pour tous les graphes qui représentent des structures véritables.

TABLEAU

Nombre des sommets du graphe dual	Nombre des caténanes simples (structures enlacées)	Nombre des caténanes emmêlées (structures de Borromean)	Nombre des nœuds (structures simples)
1.	0	0	0
2.	1	0	0
3.	2	1	1
4.	6	2	1
5.	21	7	2
6.	112	32	3
7.	853	~ 250	7
8.	11 117	~ 3 000	18
9.	261 080	~ 74 000	41

Comme pour le cas $n > 6$ le nombre des graphes connexes grandit très rapidement, l'actuelle énumération des structures est très laborieuse. Nous présentons donc des résultats exacts seulement pour des structures qui contiennent jusqu'à six anneaux. Dans le tableau nous donnons nos résultats pour les structures de Borromean, et aussi pour comparaison le nombre des caténanes enlacés, et le nombre des nœuds (2). Nous présentons des résultats pour des graphes qui contiennent jusqu'à neuf sommets. Nous ne tenons pas compte des diverses structures stéréoisomériques (5) qui peuvent se former à partir des structures énumérées.

(*) Séance du 19 août 1974.

(1) D. H. ROUVRAY, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 239.
(2) D. H. ROUVRAY, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 331.
(3) C. BERGE, *Graphes et Hypergraphes*, Dunod, Paris, 1970.
(4) H. L. FRISCH et D. KLEMPNER, *Adv. Macromol. Chem.*, 2, 1970, p. 149.
(5) S. J. TAUBER, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 67, série A, 1963, p. 591.

Département de Chimie,
University of the Witwatersrand,
Johannesburg,
Afrique du Sud.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur une nouvelle famille de composés de formule* $M_5L_4S_{16}$ ($M = U$, Th et $L = $ Tb, Dy, Y, Ho, Er, Tm, Yb, Lu). Note (*) de M. **Vovan Tien** et Mlle **Micheline Guittard** [1], présentée par M. Georges Chaudron.

Préparation et description cristallographique d'une nouvelle famille de sulfures mixtes de formule générale $M_5L_4S_{16}$ ($M = U^{IV}$ ou Th^{IV}; $L = $ Tb à Lu et Y) monocliniques, de groupe spatial B2, B*m* ou B2/*m*.

Au cours d'une étude systématique des systèmes US_2-L_2S_3 et ThS_2-L_2S_3 (L = lanthanides et yttrium), nous avons caractérisé trois nouvelles familles de sulfures mixtes. Nous présentons dans cette Note, l'une d'entre elles, de formule générale $M_5L_4S_{16}$ (M = U ou Th).

Ces sulfures mixtes ont été préparés par deux techniques :

— Réaction à l'état solide, entre les sulfures MS_2 et les sulfures L_2S_3, mélangés en proportions voulues, puis broyés et pastillés, sous pression de 1 t/cm^2. La réaction s'effectue à 1 100°C, pendant 24 h, en ampoule de silice scellée sous vide. Les phases obtenues sont les mêmes quel que soit le mode de refroidissement.

— Chauffage des mélanges de $MO_2 + L_2O_3$, dans un creuset de graphite, sous courant de H_2S, dans un four à induction à 1 350°C, pendant 6 h. Le refroidissement est lent afin de favoriser la cristallisation. Nous préférons cette méthode à la précédente, car les risques d'oxydation y sont plus faibles.

Différentes compositions ont été étudiées sur les lignes MS_2-L_2S_3 et l'évolution des diagrammes de diffraction des rayons X permet de caractériser une famille de composés isotypes de formule $M_5L_4S_{16}$. Leur composition a été établie par des critères cristallochimiques.

Ces composés n'existent pas avec les éléments légers des lanthanides mais seulement du terbium au lutécium. Ils se forment également avec l'yttrium. L'étude des diagrammes de Weissenberg et de précession d'un monocristal de $U_5Tb_4S_{16}$ révèle un réseau monoclinique avec les paramètres suivants :

$$a = 16{,}02 \pm 0{,}01\ \text{Å},$$

$$b = 10{,}45 \pm 0{,}01\ \text{Å},$$

$$c = 13{,}67 \pm 0{,}01\ \text{Å},$$

$$\gamma = 102^\circ \quad \pm 0{,}10^\circ.$$

Avec quatre unités de $U_5Tb_4S_{16}$ par maille, la masse volumique calculée de 7,05 g/cm^3 est en bon accord avec la masse volumique mesurée sur monocristaux 7,09 g/cm^3.

Le groupe d'espace est déterminé par l'observation des extinctions systématiques des strates $h\,k\,0$, $h\,k\,1$ et $h\,k\,2$, sur les diagrammes de Weissenberg. Les réflexions $h\,k\,l$ ne sont observables que pour $h+l = 2\,n$. Il n'apparaît aucune autre extinction systématique. La face B est donc centrée et les trois groupes d'espace possibles sont : B 2, B *m* ou B 2/*m*.

Le diagramme de diffraction du composé $U_5Tb_4S_{16}$ est interprété dans le tableau I.

TABLEAU I

Diagramme de diffraction de rayons X du composé $U_5Tb_4S_{16}$

Intensité	d (Å)	h k l	Intensité	d (Å)	h k l
F	3,893	2 2 0	mF	2,186	2 0 6
mF	3,488	$\bar{4}$ 2 0	mF	1,991	$\bar{3}$ 5 1
FF	3,397	4 0 2	F	1,890	6 3 0
F	2,592	4 2 2	mF	1,874	$\bar{8}$ 3 0
mF	2,419	4 1 4	F	1,809	$\bar{8}$ 3 2
F	2,393	5 2 1	mF	1,741	6 3 2
FF	2,248	3 3 3	mF	1,443	7 4 3

TABLEAU II

Paramètres cristallins des composés $M_5L_4S_{16}$

	a (Å) ± 0,04	b (Å) ± 0,03	c (Å) ± 0,04	γ
$Th_5Tb_4S_{16}$	16,27	10,60	13,69	102°58′
$Th_5Dy_4S_{16}$	16,22	10,52	13,61	102 37
$Th_5Y_4S_{16}$	16,16	10,46	13,51	102 12
$Th_5Ho_4S_{16}$	16,10	10,39	13,43	101 90
$Th_5Er_4S_{16}$	16,04	10,31	13,36	101 72
$Th_5Tm_4S_{16}$	15,94	10,17	13,28	101 05
$Th_5Yb_4S_{16}$	15,89	10,10	13,20	100 82
$Th_5Lu_4S_{16}$	15,83	10,03	13,12	100 60
$U_5Tb_4S_{16}$	16,02	10,45	13,67	102 (*)
$U_5Dy_4S_{16}$	16,02	10,35	13,41	101 75
$U_5Y_4S_{16}$	15,97	10,29	13,31	101 50
$U_5Ho_4S_{16}$	15,93	10,20	13,21	101
$U_5Er_4S_{16}$	15,90	10,11	13,09	100 76
$U_5Tm_4S_{16}$	15,85	10,04	13,01	100 54
$U_5Yb_4S_{16}$	15,79	9,97	12,93	100 31
$U_5Lu_4S_{16}$	15,74	9,89	12,85	100 00

(*) Paramètres déterminés sur les diagrammes de monocrsital.

Les paramètres des composés homologues sont donnés dans le tableau II. Ils sont calculés à l'aide d'un programme de moindres carrés utilisant les réflexions les plus intenses des diagrammes de poudre.

Les composés $M_5L_4S_{16}$ ne sont pas conducteurs de l'électricité, ce qui est en faveur de la présence des cations M tétravalents et des cations L trivalents. Ils sont noirs.

Un monocristal de $Th_5Er_4S_{16}$ a été isolé dont l'étude structurale est en cours.

(*) Séance du 16 septembre 1974.

(1) Avec la collaboration de M. Alain Chilouet.

Laboratoire de Chimie minérale structurale
associé au C. N. R. S.,
Faculté des Sciences pharmaceutiques et biologiques,
4, *avenue de l'Observatoire,*
75270 *Paris-Cedex* 06.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Extensions et limitations de la méthode de synthèse des hétérocycles séléniés par carbocyclisation* ([1]). Note (*) de MM. **Paul Cagniant, Gilbert Kirsch** et **Pierre Perin**, transmise par M. Georges Champetier.

Les auteurs ont étendu leur méthode de synthèse des hétérocycles séléniés par condensation des aldéhydes insaturés β-halogénés avec $SeNa_2$ et le bromacétate d'éthyle, d'une part à certains aldéhydes polycycliques et hétérocycliques complexes, d'autre part en remplaçant le bromacétate par l'α-bromopropionate. Ils ont ainsi réalisé la synthèse de nouveaux hétérocycles complexes fondamentaux substitués ou non sur l'homocycle ainsi que certains de leurs dérivés méthylés en position-2. En série sélénophénique cette méthode permet de préparer rapidement et avec un bon rendement le diméthyl-2.5 sélénophène. La limitation de cette méthode est due au manque de réactivité de certains aldéhydes β-halogénés à caractère plus aromatique que « vinylique ».

Récemment nous avons décrit la synthèse du dihydro-4.5 naphto [1.2-*b*] sélénophène ([2]) ainsi que celle des dérivés sélénolo [3.2-*b*] [1] benzofuranniques et sélénolo [3.2-*b*] [1] benzosélénophéniques ([3]), au moyen de la méthode de condensation des aldéhydes β-chlorés insaturés avec $SeNa_2$ et $BrCH_2COOC_2H_5$. Dans la présente Note nous décrivons l'extension de cette technique aux composés chloroformylés polycycliques ou hétérocycliques de formule générale A que nous avons condensés soit avec $SeNa_2$ et $BrCH_2COOC_2H_5$ aboutissant, après hydrolyse et décarboxylation du dérivé carbéthoxylé en -2 préalablement obtenu, aux hétérocycles fondamentaux substitués ou non sur l'homocycle; soit avec le $SeNa_2$ et l'α-bromopropionate d'éthyle avec obtention des esters aldéhydiques C qui après hydrolyse se cyclisent spontanément, à température ambiante ou par léger chauffage, suivant le cas, en l'hétérocycle correspondant B méthylé en position -2 ($R = CH_3$).

A partir de la benzosubérone par réaction de Vilsmeier-Haack ([4]) nous obtenons le dérivé chloroformylé (I) facilement condensé avec $SeNa_2$ et $BrCH_2COOC_2H_5$ (80 % de rendement) en carbéthoxy-2 dihydro-4.5 6 H benzocyclohepténo-[1.2-*b*] sélénophène (II), puis par hydrolyse l'acide correspondant décarboxylé (poudre de cuivre-quinoléine) en l'hétérocycle (XII). Le dérivé méthylé en -2 (XIII) est obtenu à partir de (I), de $SeNa_2$ et de l'ester α-bromopropionique, l'ester aldéhyde (XXXI) préalablement formé et hydrolysé se cyclisant spontanément avec 85 % de rendement en (XIII).

A partir de la méthoxy-7 chromanone-4 ([5]) nous obtenons successivement le composé chloroformylé (II) puis l'ester (XIV), l'acide correspondant et l'hétérocycle (XV) : méthoxy-7-4 H-sélénolo [3.2-*c*] [1] benzopyranne.

A partir de l'homochromannone-5 ([6]) nous obtenons le dérivé chloroformylé (III) l'ester (XVI), l'acide correspondant puis le dihydro-4.5 sélénolo [3.2-*d*] [1] benzoxépinne (XVII). A partir de l'α-bromopropionate par l'intermédiaire de l'ester aldéhyde (XXXII) nous accédons au dérivé méthylé en -2 (XVIII).

Avec la thiochromannone-4 bien connue nous obtenons successivement le composé chloroformylé (IV), l'ester (XIX) et le 4 H-sélénolo [3.2 *c*] [1] benzothiopyranne (XX), dont le dérivé chloré en 8 (XXII) est obtenu à partir de (V) par l'intermédiaire de l'ester (XXI) et de l'acide correspondant.

Avec l'homothiochromannone-5 ([7]) nous préparons successivement (VI), l'ester (XXIII) puis l'hétérocycle (XXIV) : dihydro-3.4 sélénolo [3.2-*d*] [1] benzothiépinne. Les dérivés

méthylé en 9 et chloré en 9 sont obtenus avec 80 % de rendement global à partir respectivement des dérivés chloroformylés (VII) et (VIII), des esters attendus hydrolysés puis décarboxylés en les hétérocycles substitués (XXV) et (XXVI).

Cl CHO R' $(CH_2)_n$ X_1 2

A

(I) R' = H, X = CH_2, $n = 2$
(II) R' = OCH_3-6, X = 0, $n = 1$
(III) R' = H, X = 0, $n = 1$
(IV) R' = H, X = S, $n = 1$
(V) R' = Cl-6, X = S, $n = 1$
(VI) R' = H, X = S, $n = 2$
(VII) R' = CH_3-7, X = S, $n = 2$
(VIII) R' = Cl—7, X = S, $n = 2$
(IX) R' = H, X = Se, $n = 1$
(X) R' = CH_3-8, X = Se, $n = 1$

R 1 Se 2 3 R' $(CH_2)_n$ X

B

(XI) R = $COOC_2H_5$, R' = H, X = CH_2, $n = 2$
(XII) R = R' = H, X = CH_2, $n = 2$
(XIII) R = CH_3, R' = H, X = CH_2, $n = 2$
(XIV) R = $COOC_2H_5$, R' = OCH_2-7, X = 0, $n = 1$
(XV) R = H, R' = OCH_3-7, X = 0, $n = 1$
(XVI) R = $COOC_2H_5$, R' = H, X = 0, $n = 2$
(XVII) R = R' = H, X = 0, $n = 2$
(XVIII) R = CH_3, R' = H, X = 0, $n = 2$
(XIX) R = $COOC_2H_5$, R' = H, X = S, $n = 1$
(XX) R = R' = H, X = S, $n = 1$
(XXI) R = $COOC_2H_5$, R' = Cl-8, X = S, $n = 1$
(XXII) R = H, R' = Cl-8, X = S, $n = 1$
(XXIII) R = $COOC_2H_5$, R' = H, X = S, $n = 2$
(XXIV) R = R' = H, X = S, $n = 2$
(XXV) R = H, R' = CH_3-9, X = S, $n = 2$
(XXVI) R = H, R' = Cl-9, X = S, $n = 2$
(XXVII) R = $COOC_2H_5$, R' = H, X = Se, $n = 1$
(XXVIII) R = R' = H, X = Se, $n = 1$
(XXIX) R = $COOC_2H_5$, R' = CH_3-6, X = Se, $n = 1$
(XXX) R = H, R' = CH_3-6, X = Se, $n = 1$

CH_3 Se–CH–$CO_2C_2H_5$ CHO R' $(CH_2)_n$ X

C

(XXXI) R' = H, X = CH_2, $n = 2$
(XXXII) R' = H, X = 0, $n = 2$

A partir de la sélénochromannone et de son dérivé méthylé en 7 ([9]) nous obtenons respectivement les dérivés chloroformylés (IX) et (X), les esters (XXVII) et (XXIX), les acides correspondants puis l'hétérocycle (XXVIII) : sélénolo [3.2-*c*] [1] benzosélénine et son dérivé méthylé en 6 (XXX).

Par contre la chloro-4 formyl-3 coumarine ([7]) (XXXIII) s'est refusée à toute condensation dans les conditions opératoires utilisées, l'étude des modalités nous permettant d'accéder à l'importante classe des sélénolo [3.2-*c*] coumarines correspondantes est en cours. Nous n'avons pu également obtenir la réaction avec le chloro-3 formyl-2 naphto [2.3-*b*] furanne (XXXIV) ([9]).

(XXXIII) (XXXIV)

(XXXV) (XXXVI)

L'ester aldéhyde (XXXV) obtenu à partir du produit de chloroformylation de l'acétone puis condensation de celui-ci avec $SeNa_2$ et l'ester α-bromopropionique, hydrolyse et cyclisation spontanée à température ambiante nous permet d'accéder avec 40 % de rendement global au diméthyl-2.5 sélénophène (XXXVI) très pur d'emblée.

En série thiophénique le diméthyl-2.5 formyl-3 iodo-4 thiophène ([10]) s'est refusé à toute condensation avec $SeNa_2$ et le bromacétate d'éthyle.

La structure des composés nouveaux décrits a été vérifiée par analyse centésimale et spectrographique ultraviolette, infrarouge et de RMN ([11]).

DESCRIPTION DES COMPOSÉS NOUVEAUX OBTENUS :

Les dérivés chloro formylés (I) à (X) seront décrits dans un autre recueil ainsi que les cétones de départ ([9]).

(XI) $C_{16}H_{16}O_2Se$, huile jaune pâle, n_D^{21} 1,6370, acide correspondant $C_{14}H_{12}O_2Se$, paillettes incolores (benzène), F 173°; amide $C_{14}H_{13}OSeN$, paillettes incolores (benzène), F 140°.

(XII) $C_{13}H_{12}Se$, paillettes beiges (MeOH), F 87°.

(XXXI) $C_{17}H_{20}O_3Se$, huile jaune pâle, n_D^{20} 1,6079, (XII) $C_{14}H_{14}Se$, paillettes incolores (alcool), F 57°.

(XIV) $C_{15}H_{14}O_4Se$, paillettes jaune pâle (alcool), F 109,5°; acide correspondant $C_{13}H_{10}O_3Se$, paillettes jaunes se décarboxylant à la fusion en l'hétérocycle (XV) $C_{12}H_{10}OSe$, huile jaune pâle visqueuse très instable.

(XVI) $C_{15}H_{14}O_3Se$, paillettes incolores (alcool), F 91°; acide correspondant $C_{13}H_{10}O_3Se$, paillettes beiges (alcool), F_{inst} 242°;

(XVII) $C_{12}H_{10}OSe$, huile visqueuse peu stable.

(XXXII) $C_{16}H_{18}O_4Se$, paillettes incolores (alcool), F 106,5°; hétérocycle méthylé;

(XXVIII) correspondant $C_{13}H_{12}OSe$, huile jaune pâle stable, $n_D^{20°}$ 1,6736.

(XIX) $C_{14}H_{12}O_2SSe$, paillettes jaune pâle (alcool), F 83°; acide correspondant $C_{12}H_8O_2SSe$, paillettes beiges (alcool), F_{inst} 229°. Hétérocycle (XX) $C_{11}H_8SSe$, paillettes jaune pâle (alcool), F 95,5°.

(XXI) $C_{14}H_{11}ClO_2SSe$, paillettes brun orangé (alcool), F 116°; acide correspondant $C_{12}H_7O_2SSeCl$, cristaux jaune brun (alcool) F_{inst} 229°.

(XXII) $C_{11}H_7ClSSe$, aiguilles incolores (alcool), F 71°.

(XXIII) $C_{15}H_{14}O_2SSe$, paillettes incolores (alcool), F 77,5°; acide correspondant $C_{13}H_{10}O_2SSe$, paillettes beiges (alcool), F_{inst} 205,5°.

(XXIV) $C_{12}H_{10}SSe$, paillettes incolores (alcool), F 100,5°.

(XXV) $C_{13}H_{12}SSe$, huile jaune pâle, n_D^{20} 1,6518, dérivé carbéthoxylé en -2, $C_{16}H_{16}OSSe$, huile visqueuse ne cristallisant pas. (XXVI) $C_{12}H_9ClSSe$, huile jaune pâle très instable; dérivé carbéthoxylé en -2, $C_{15}H_3ClO_2SSe$, aiguilles incolores alcool, F 95,5°.

(XXVII) $C_{19}H_{12}O_2Se_2$, paillettes beiges (alcool), F 98,5°; acide correspondant $C_{12}H_8O_2Se_2$, cristaux jaunes (alcool), F_{inst} 139°.

(XXVIII) $C_{11}H_8Se_2$, paillettes beiges (alcool), F 102°.

(XXIX) $C_{15}H_{14}O_2Se_2$, cristaux jaunes (alcool), F 89,5°; acide correspondant $C_{13}H_{10}O_2Se_2$, paillettes jaunes (alcool), F_{inst} 276°.

(XXX) $C_{12}H_{10}Se_2$, huile jaune, $n_D^{20°}$ 1,710.

(XXXIV) $C_{13}H_7O_2Cl$ paillettes brun orangé (alcool), F 159°.

(XXXV) $C_9H_{14}O_3Se$, huile jaune (mélangée d'un peu de diséléno diacétate d'éthyle), d_4^{20} 1,334, n_D^{20} 1,5304; (XXXVI) Sélénoxène-2,5, C_6H_8Se, $É_{20}$ 98°, liquide mobile réfringent d'odeur rappelant celle du thioxène-2.5, n_D^{20} 1,5632.

(*) Séance du 5 août 1974.

(1) J. Mathieu et A. Allais, *Cahier de Synthèse organique*, chap. 18, Masson, Paris.
(2) P. Cagniant, P. Perin, G. Kirsch et D. Cagniant, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 37.
(3) P. Cagniant, P. Perin et G. Kirsch, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 1011.
(4) S. Seshadry, *J. Sc. and Ind. Res.*, 32, 1973, p. 128-149 (mise au point sur la réaction de Vilsmeier-Haack).
(5) L. Crombie, P. M. Dewick et D. A. Whiting, *J. Chem. Soc. Perkins Trans.*, 1, 1973, p. 1277.
(6) G. Fontaine, *Ann. Chim.*, 3, 1968, p. 179.
(7) P. Cagniant et A. Deluzarche, *Comptes rendus*, 223, 1946, p. 677.
(8) S. R. Moorty, S. Daramur thy et N. V. Subba Rao, *Indian J. Chem.*, 11, 1973, p. 854.
(9) P. Cagniant et G. Kirsch, *Comptes rendus*, 279, série C, 1974, p. 829.
(10) A. Wiersema et S. Gronowitz, *Acta Chem. Scand.*, 24, 1970, p. 2593.
(11) P. Cagniant et G. Kirsch, Mémoire en préparation à paraître au *Bull. Soc. chim. Fr.*

Université de Metz,
Laboratoire de Chimie organique,
Synthèse et réactivité des Hétérocycles,
Faculté des Sciences,
Ile du Saulcy,
57000 *Metz.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Formation d'un nucléoside d'acide saccharinique au cours de la dégradation alcaline d'une céto-hexosyl purine protégée.* Note (*) de Mme **Thérèse Halmos** (1), MM. **Jean Herscovici** et **Kostas Antonakis**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

L'isolement d'un nucléoside dont la partie glucidique est constituée d'un analogue d'acide isossaccharinique, formé lors de l'action des alcalis sur la (céto-2′ O-isopropylidène-3′, 4′-β-L-fucosyl)-7-théophylline est rapportée. La détermination de la structure de ce nouveau nucléoside, qui constitue le premier exemple d'un nucléoside d'acide « saccharinique » a été effectuée par des procédés chimiques et spectroscopiques. Par ailleurs un mécanisme de formation de ce produit de dégradation alcaline est proposé.

L'utilisation des céto-hexosyl purines comme intermédiaires de synthèse implique la stabilité de ces composés dans divers milieux notamment en milieu alcalin. On sait que, contrairement aux cétopentosyl pyrimidines qui se décomposent instantanément en présence des alcalis (2), les céto-hexosyl purines sont suffisamment stables dans des milieux basiques, pour permettre différentes réactions sans rupture de la liaison glucosidique (3), ainsi certaines réactions d'addition nucléophile ont été rapportées (4).

Fig. 1

D'autre part les propriétés inhibitrices de la croissance cellulaire et bactérienne que possèdent la plupart de ces hexosulosyl purines (5) nous ont incités à étudier en particulier les mécanismes solvolytiques qui nous permettraient, d'une part d'estimer les conditions optimales de stabilité et, d'autre part, d'inhiber la formation de produits toxiques de dégradation.

Dans cette Note nous exposons les résultats d'une étude sur la dégradation alcaline de la (O-isopropylidène-3', 4' céto-2'-β-L-fucosyl) 7-théophylline (1) qui, en dehors des propriétés inhibitrices de la croissance des cellules cancéreuses KB qu'elle possède ([5]), s'est avérée être un intermédiaire de synthèse de grand intérêt [([3]), ([4])].

La réaction est effectuée dans la soude méthanolique 0,1 N à la température ambiante et elle est suivie par chromatographie sur couches minces et par spectroscopie ultraviolette. Les différents intermédiaires ont été isolés et étudiés, en particulier ceux formés après 7 h de réaction. Il s'agit de deux composés nucléosidiques dont les analyses élémentaires

Fig. 2

correspondent *a priori* aux formules **2** A et **2** B. La présence du groupe $-CH_2-$ a été confirmée par les spectres de RMN ($H_{3'}$ à $2,4.10^{-6}$) qui en revanche n'ont pas montré de structure énolique (absence de proton vinylique) ce qui exclut la forme di-cétonique du sucre.

Par ailleurs, l'action de la dinitro-2.4 phénylhydrazine, de l'hydroxylamine $+NiSO_4$ et du nitroprussiate de sodium n'a pas donné de résultats positifs confirmant ainsi l'absence de groupement cétonique au sein du sucre, mais la présence de fonctions carboxyle n'est pas exclue.

Ces fonctions acides ont pu être détectées d'une part à l'aide du réactif hydroxylamine alcaline/$FeCl_3$ acide qui a montré que le nucléoside **2** B est un ester d'acide carboxylique et, d'autre part, à l'aide des réactifs xylose-aniline et bromocrésol vert qui indiquaient que le composé **2** A pourrait être sous forme de sel de sodium. Cette indication a été confirmée non seulement par l'analyse mais également par l'estérification par le méthanol de l'acide obtenu après l'avoir libéré de son sel (résine « Dowex » 50 W-X, pH 5). Cette estérification a conduit à un ester identique à **2** B qui présente par ailleurs les caractéristiques suivantes : F 139-142°, $[\alpha]_D^{20} = +110°$ ($c = 0,1$ MeOH); infrarouge, ν_{max} (KBr) 1 775 cm^{-1}

(—C=O), ultraviolet, λ_{max} (MeOH) 273 nm (ε 8 400); RMN ($CDCl_3$) δ 6,73 $H_{1'}$;
(the bond line under the C of C=O ends in O)

4,70 $H_{4'}$ ($J_{3',4'}$ = 7,6, $J_{4',5'}$ = 6 Hz); 2,4 $H_{3'}$, ($J_{3',4'}$ = 7,6 Hz) 1,47 $H_{5'}$ ($J_{4',5'}$ = 6 Hz).

En conclusion l'action des alcalis sur la (céto-2'-O-isopropylidène-3', 4'-β-L-fucosyl)-7-théophylline (**1**) conduit à la formation de la (didésoxy-3', 5' C-carboxy-2'-β-L-pentofurannosyl) 7-théophylline qui a été isolée sous forme d'ester (**2** B) et de sel de sodium (**2** A).

Ce nucléoside à sucre ramifié constitue le premier exemple d'un nucléoside d'acide « saccharinique » tandis qu'on connaît de nombreux acides glucidiques analogues formés lors de l'action des alcalis sur les sucres ([6]).

Le mécanisme de formation de cette pentofurannosyl-purine à sucre ramifié, obtenue à partir d'une hexosulosyl-purine protégée, serait le suivant.

L'attaque du proton $H_{3'}$ par la soude méthanolique provoquerait la formation du céto-nucléoside conjugué **3** A par un mécanisme d'élimination cyclique de l'acétal, postulé déjà dans le cas de la O-benzylidène-2', 3' uridine ([7]). La structure conjuguée **3** A sous sa forme cétonique, plus stable **3** B, subirait une transposition benzylique conduisant au nucléoside d'acide « saccharinique » **2** B.

(*) Séance du 16 septembre 1974.

([1]) Attaché de Recherche à l'I. N. S. E. R. M.

([2]) A. F. Cook et J. G. Moffatt, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 2697; U. Brodbeck et J. G. Moffatt, *J. Org. Chem.*, 35, 1970, p. 3552.

([3]) K. Antonakis, M. J. Arvor-Egron et F. Leclercq, *Carbohyd. Res.*, 25, 1972, p. 518; K. Antonakis et M. J. Arvor-Egron, *Carbohyd. Res.*, 27, 1973, p. 468; K. Antonakis et M. Bessodes, *Carbohyd. Res.*, 30, 1973, p. 192.

([4]) K. Antonakis, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 1101; F. Leclercq, M. Bessodes, J. Jumelet et K. Antonakis, *J. Carbohyd. Nucleos.*, 1974 (sous presse).

([5]) K. Antonakis et I. Chouroulinkov, *Comptes rendus*, 273, série D, 1971, p. 2661 et *Biol. Pharmacol.*, 23, 1974, p. 2095.

([6]) J. C. Sowden, *Adv. Carbohyd. Res.*, 12, 1957, p. 35; R. F. Burns et P. J. Somers, *Carbohyd. Res.*, 31, 1973, p. 289 et références citées.

([7]) G. H. Jones, J. P. H. Verheyden et J. G. Moffatt, Abstract N-26, XXI[e] *Congrès International de Chimie pure et appliquée*, Prague, 1967.

Institut de Recherches scientifiques sur le Cancer associé au C. N. R. S.,
B. P. n° 8,
94800 *Villejuif.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Vinylation d'alcools alléniques et ène alléniques, catalysée par le trifluoroacétate de mercure. Transposition des éthers formés.* Note (*) de M. **Pierre Cresson**, présentée par M. Henri Normant.

La vinylation directe, par l'éthoxyéthylène, des alcools alléniques est rendue possible par l'emploi du trifluoroacétate de mercure, en présence de phosphate monosodique. Les éthers formés conduisent thermiquement aux aldéhydes attendus, par sigmatropie [3, 3].

La catalyse par les sels de mercure d'acides faibles en particulier par l'acétate mercurique, des réactions de vinylation d'alcools est classique ([1]). Cependant, dans certains cas, les rendements sont très moyens malgré l'emploi de quantités importantes de sel mercurique, et les éthers vinyliques obtenus contiennent alors beaucoup d'acétate (transestérification de l'alcool) difficile à éliminer.

En outre ce catalyseur ne convient pas pour les alcools α-acétyléniques [sauf pour les α-acétyléniques α′ éthyléniques ([2])] et ne donne aucun résultat pour les alcools α-alléniques. Ces essais négatifs nous ont conduit à essayer un sel de mercure possédant un anion très mauvais nucléophile.

Enfin certains travaux récents [([3]), ([4])] ont montré l'intérêt que peut présenter dans ces réactions l'emploi d'un tampon tel que le phosphate monosodique.

Les premiers résultats concernant le traitement d'alcools α-alléniques I et d'alcools α-alléniques α′-éthyléniques II par l'oxyde d'éthyle et de vinyle en présence de trifluoroacétate de mercure et de phosphate monosodique sont ici rapportés.

R′, R², OH — I   R′, R², R³, OH — II

Après un jour de contact, à la température ambiante, l'alcool a disparu complètement. On note la présence de l'éther vinylique très majoritaire (1 180, 1 200, 1 620, 1 645 cm^{-1} en infrarouge) accompagné de son produit de réarrangement dans le cas des alcools II, d'une quantité variable d'acétal mixte, et de traces de trifluoroacétate (1 795 cm^{-1} en infrarouge).

Le trifluoroacétate de mercure apparaît donc particulièrement intéressant pour ces réactions de vinylation. Par exemple l'alcool I_c (*voir* tableau I) traité par l'éthoxyéthylène en présence d'acétate mercurique reste pratiquement inchangé. Avec le trifluoroacétate, la transformation est complète.

Le mécanisme de la catalyse est probablement identique à celui déjà avancé ([1]) pour l'acétate mercurique, seules interviennent ici les propriétés particulières du sel en présence du tampon.

CAS DES ALCOOLS I. — Les éthers III obtenus, pyrolysés à 300° conduisent quantitativement aux aldéhydes diéniques IV par une sigmatropie [3, 3] classique (*voir* tableau I).

L'éther III_c nécessite simplement un reflux dans le benzène, le phényle stabilisant l'état de transition.

TABLEAU

Alcools I → *éthers* III → *aldéhydes* IV

	R′	R^2	IV λ_{max} (hexane) (mμ)
a............	H	H	226
b............	CH_3	CH_3	233
c............	CH_3	C_6H_5	290

CAS DES ALCOOLS II. — L'éther vinylique V est accompagné des produits de réarrangement (VI+VII), en quantité variable selon les cas.

Chauffés au reflux du benzène les éthers V conduisent quantitativement aux aldéhydes VI et VII (*voir* tableau II).

Lorsque R′ = R^2 = CH_3 on obtient uniquement l'acétal mixte et pas une trace d'éther vinylique.

$E_{0,2}$ 42

n_D^{20} 1,4540

Des essais de décomposition en présence de PO_4H_3 ou d'acide nitro-2 benzoïque ont été infructueux.

Lorsque R′ = CH_3, R^2 = H, la formation d'acétal est compétitive (environ 50-50) avec celle de V.

TABLEAU II

Éthers V → VI + VII

	R′	R^2	R^3	VI (%)	λ_{max} (hexane) (mμ)	VII (%)	λ_{max} (hexane) (mμ)
a.........	H	H	H	77	228	23	254, **263**, 273
b.........	H	H	CH_3	59	225	41	256, **264**, 274
c.........	CH_3	H	H	81	220	19	255, **266**, 277

L'influence de la substitution sur les proportions d'ène allène et de triène rappelle les résultats obtenus précédemment au laboratoire (5) avec l'O-N acétal de cétène.

(*) Séance du 30 septembre 1974.

(1) R. F. Church, R. E. Ireland et J. A. Marshall, *J. Org. Chem.*, 31, 1966, p. 2526; D. J. Faulkner et M. R. Petersen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95, 1973, p. 553.
(2) S. Bancel et P. Cresson, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 2161.
(3) J. E. Mc Keon, P. Fitton et A. A. Griswold, *Tetrahedron*, 28, 1972, p. 227-223.
(4) U. S. Pat, 3, 786, 102, *Chem. Abs.*, 80, 1974, 82074 r.
(5) M. Huché et P. Cresson, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 383 et *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1974, p. 2040.

École Nationale Supérieure de Chimie,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75005 *Paris.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Phase de haute température des tungstates de lanthanides du type* $Ln_2O_3.WO_3$ (Ln = La, Ce, Nd, Sm, Dy et Y). Note (*) de MM. **Masahiro Yoshimura**, **Alain Rouanet**, **François Sibieude** et **Marc Foex**, présentée par M. Georges Chaudron.

Une nouvelle phase de haute température a été déterminée par diffraction X sur des tungstates de lanthanides $Ln_2O_3.WO_3$ obtenus par trempe du liquide. Elle admet une maille élémentaire de symétrie quadratique avec les paramètres $a = 5{,}512$ Å, $c = 8{,}880$ Å (La_2WO_6); $a = 5{,}469$ Å, $c = 8{,}790$ Å (Ce_2WO_6); $a = 5{,}426$ Å, $c = 8{,}695$ Å (Nd_2WO_6); $a = 5{,}632$ Å, $c = 8{,}628$ Å (Sm_2WO_6); $a = 5{,}280$ Å, $c = 8{,}460$ Å (Dy_2WO_6) et $a = 5{,}255$ Å, $c = 8{,}442$ Å (Y_2WO_6). On a établi également les températures de transition.

La connaissance et la technologie des matériaux phosphorescents, des réfractaires et des cristaux pour laser suscitent l'intérêt des études pour les tungstates de lanthanides Ln_2WO_6. Borchardt ([1]) a préparé toute la série de ces composés, à l'exception de Ce_2WO_6 et les a classés séparément par groupe : La_2WO_6, Pr_2WO_6 jusqu'à Dy_2WO_6 et Ho_2WO_6 jusqu'au Lu_2WO_6 y compris Y_2WO_6. Les structures et les paramètres de maille ont été précisés ces dernières années [([2]) à ([5])].

Récemment Brixner et coll. ([6]) ont attribué une structure monoclinique (groupe spatial C 2/*c*) pour les composés Ce_2WO_6 jusqu'au Ho_2WO_6 et une autre structure monoclinique (groupe spatial P 2/*m* ou P 2_1/*m* pour les autres composés Er_2WO_6 jusqu'au Lu_2WO_6. Les paramètres ont été déterminés pour chacun d'eux.

Ivanova et coll. ([7]) ont donné un diagramme de diffraction X non indexé pour $La_2O_3.WO_3$. Par ailleurs, les transformations de phases à haute température des composés $Ln_2O_3.WO_3$ n'ont jamais été mentionnées.

TABLEAU I

Diagramme de poudre (CuK_α) *du composé* La_2WO_6 *trempé*

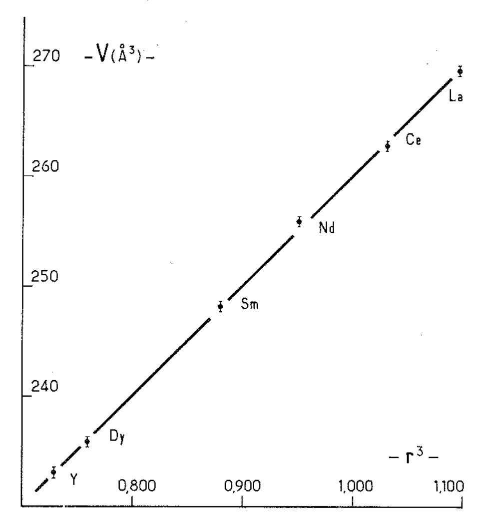
h k l	d_{calc}	d_{obs}	I/I₀	*h k l*	d_{calc}	d_{obs}	I/I₀
0 0 1..........	8,880	8,872	10	0 0 4..........	2,220	2,219	6
1 0 1..........	4,683	4,681	10	2 1 2..........	2,155	2,151	3
0 0 2..........	4,440	4,439	17	1 0 4..........	2,059	2,059	5
1 1 0..........	3,898	3,895	27	2 0 3..........	2,017	2,018	23
1 1 1..........	3,569	3,569	53	2 2 0..........	1,949	1,949	20
1 0 2..........	3,458	3,460	10	2 1 3..........	1,894	1,893	13
0 0 3..........	2,960	2,961	20	2 0 4..........	1,729	1,730	9
1 1 2..........	2,929	2,930	100	3 1 1..........	1,710	1,710	5
2 0 0..........	2,756	2,757	37	1 0 5..........	1,691	1,692	12
1 0 3..........	2,608	2,607	13	3 1 2..........	1,622	1,623	33
2 1 1..........	2,375	2,376	6				

Quadratique $\begin{cases} a = 5{,}512 \pm 0{,}002 \text{ Å}, \\ c = 8{,}880 \pm 0{,}002 \text{ Å}. \end{cases}$

Au cours de nos études réalisées à haute température sur le système Ce_2O_3-WO_3 ([8]) nous avons mis en évidence une nouvelle phase de haute température présentant une symétrie quadratique pour le composé Ce_2WO_6.

Nous traitons ici de l'extension du même type de phase à l'ensemble de la série $Ln_2O_3-WO_3$.

L'existence de cette dernière apparaît sur les diagrammes de poudres réalisés aussi bien à haute température qu'à l'ambiante sur des échantillons de produits trempés dans l'air depuis l'état liquide selon la technique de « splat-cooling » associée à un four solaire de 2 kW ([9]). Seul le composé $Ce_2O_3 . WO_3$ a été préparé et trempé sous atmosphère d'argon.



Variation de volume de la maille élémentaire de Ln_2WO_6 en fonction du cube du rayon ionique de l'élément lanthanide.

Le diagramme de poudres (tableau I) de La_2WO_6 trempé est indexé en accord avec une maille élémentaire quadratique de paramètres $a = 5,512$ Å et $c = 8,880$ Å. Les autres composés présentent des diagrammes de poudres analogues; les paramètres correspondants sont consignés dans le tableau II. On peut déterminer une relation entre ces derniers et les paramètres des mailles monocliniques selon Brixner ([6]). Par exemple pour le composé Nd_2WO_6 nous relions $a_M = 5,522$ Å, $b_M = 11,384$ Å, $c_M = 15,857$ Å et $\beta = 91,80°$ à

$$a_Q \sim \frac{1}{2}\left[a_M + \frac{c_M}{3}\right] \quad \text{et} \quad c_Q \sim \frac{3}{4} b_M.$$

Les volumes des mailles quadratiques sont sensiblement égaux au quart des volumes des mailles monocliniques correspondantes. La relation linéaire qui existe entre ces volumes et le cube du rayon de l'ion lanthanide est mentionnée sur la figure. Les composés Ln_2WO_6 présentent la même structure à haute température bien que ne possédant pas tous des structures identiques à basse température. Notons par ailleurs que la phase quadratique en question est différente de celle que l'on observe pour certains composés Ln_2MoO_6 appartenant au groupe d'espace $I\,\bar{4}\,2\,m$.

Les composés Ln_2WO_6 se caractérisent donc par l'existence de deux phases stables de basse et haute température respectivement monoclinique et quadratique. La température de leur transformation réversible a été déterminée par diffraction X *in situ* : 1 410°C (La_2WO_6), 1 330°C (Ce_2WO_6) et 1 430°C (Nd_2WO_6).

Si l'on se réfère aux divers essais de trempe réalisés soit à partir de l'état liquide soit à partir de l'état solide à une température supérieure à celle de la transformation il apparaît que la vitesse de la transition quadratique → monoclinique est inférieure à la vitesse de trempe de l'échantillon. Ce fait est généralement significatif d'une transformation par reconstruction du réseau.

TABLEAU II

Paramètres de maille des composés Ln_2WO_6 *trempés* (20°C)

Ln	a (Å)	c (Å)	V (Å³)	Couleur
La	5,512	8,880	269,8	blanc
Ce	5,469	8,790	262,9	marron
Nd	5,426	8,695	256,0	pourpre
Sm	5,362	8,628	248,1	jaune-pâle
Dy	5,280	8,460	236,9	gris-blanc
Y	5,255	8,442	233,1	blanc

Notons enfin la formation d'une nouvelle phase métastable dont la structure n'a pas encore été définie. Cette dernière est obtenue après fusion du composé et refroidissement à l'air. Elle coexiste avec la phase monoclinique de basse température et apparaît très nettement dans le cas de Nd_2WO_6. Cette phase disparaît par un recuit de 24 h à 1 400°C.

Le polymorphisme de l'ensemble des composés Ln_2WO_6 fait l'objet d'une étude complémentaire en cours.

(*) Séance du 16 septembre 1974.

(1) H. J. Borchardt, *J. Chem. Phys.*, 39, 1963, p. 504.
(2) G. Blasse, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 28, 1966, p. 1488.
(3) A. N. Pokrovskii, V. K. Rybakov et V. K. Trunov, *Zh. Neorg. Khim.*, 14, 1969, p. 2344, (*Engl. Trans.*, 14, 1969, p. 1233).
(4) T. M. Polyanskaya, S. V. Borisov et N. V. Belov, *Dokl. Akad. Nauk S. S. S. R.*, 193, 1970, p. 83, (*Engl. Trans.*, 15, 1971, p. 636.).
(5) G. J. Mc Carthy, R. D. Fisher, G. G. Johnson et C. E. Gooden, *NBS Special Publication*, 364, 1972, p. 397.
(6) L. H. Brixner, A. W. Sleight et C. M. Foris, *J. Solid State Chem.*, 7, 1973, p. 418.
(7) M. M. Ivanova, G. M. Baragina et E. Ya Rode, *Izv. Akad. Nauk S. S. S. R., Neorg. Mater.*, 6, p. 914, 1970, (*Engl. Trans.*, 6, 1970, p. 801).
(8) M. Yoshimura, F. Sibieude, A. Rouanet et M. Foex, *J. Solid State Chem.* (à paraître).
(9) A. Rouanet, F. Sibieude et M. Faure (à paraître).

M. Y. :
Research Laboratory of Engineering Materials,
Tokyo Institute of Technology,
Meguro-Ku, Tokyo;

A. R., F. S. et M. F. :
Laboratoire des ultra-réfractaires du C. N. R. S.,
B. P. n° 5, *Odeillo,*
66120 *Font-Romeu.*

MÉTALLOGRAPHIE. — *Superductilité obtenue sur du zinc de pureté commerciale, par laminage bidirectionnel à la température ambiante.* Note (*) de MM. **Ahcene Hameg**, **Surendar K. Marya** et **Gérard Wyon**, présentée par M. Georges Chaudron.

Des essais de traction effectués sur des éprouvettes prélevées dans des tôles de zinc laminées soit unidirectionnellement, soit avec deux directions de laminage faisant un angle de 90°, nous ont permis de constater que le laminage bidirectionnel réduit l'anisotropie des propriétés mécaniques, et conduit aussi à un accroissement de ductilité, celle-ci étant plus importante pour des taux de laminage par passe élevés.

Des tôles de zinc commercial ([1]) recristallisé (grains de 50 à 60 μm) sont laminées à la température ambiante suivant deux modes de laminage : unidirectionnel et bidirectionnel, depuis une épaisseur de 10 mm jusqu'à 1,5 mm. Le taux global de réduction par laminage est ainsi de 85 % et selon les essais, le taux de laminage *par passe* varie de 1 à 33 %. Après laminage, les éprouvettes, de dimensions utiles 19 × 3 × 1,5 mm, sont obtenues par estampage et tractionnées à 25°C avec une machine « Testwell ».

Nos résultats, rassemblés dans les figures 1 et 2 et sur le tableau, conduisent aux remarques générales suivantes :

TABLEAU

.TAUX DE LAMINAGE PAR PASSE : 1 % .VITESSE DE TRACTION 2.10^{-2} mn^{-1} .TEMPERATURE : 25°C	ANGLE DE L'AXE DE TRACTION T AVEC LA DIRECTION DE LAMINAGE L	Caractéristiques mécaniques classiques (σ en hbar)*					Caractéristiques mécaniques de comportement superductile		
		$\sigma_{0.2}$	σ_S	ε_S	e_S %	e_t %	σ_M	ε_M	e_M %
LAMINAGE UNIDIRECTIONNEL	T L 0°	8.6	13.7	0.06	6	80	14.8	0.45	56
	T L 45°	9.7	14.4	0.07	7	76	15.3	0.34	40
	T L 90°	10	16.3	0.07	7	73	16.6	0.26	29
LAMINAGE BIDIRECTIONNEL	T L1 L2 0°	6.7	13.7	0.14	15	115	14.8	0.64	90
	L1 T L2 45°	6.9	13.7	0.14	15	107	14.7	0.59	80
	L1 T L2 45°	6.7	13.7	0.14	15	110	14.8	0.61	84

* La dispersion des résultats obtenus en prenant trois éprouvettes pour chaque essai est de l'ordre de 3 % (σ_S, σ_M) à 5 % ($\sigma_{0,2}$) sur les contraintes et de 10 % sur les allongements.

— Quelle que soit la vitesse de traction, après un stade initial de consolidation, la contrainte d'écoulement varie peu avec la déformation.

— Le point noté S sur les courbes rationnelles correspond au maximum de la charge sur la courbe enregistrée. En ce point il apparaît une réduction locale de section, cette striction ne se développe pas d'une façon catastrophique (« striction étendue »).

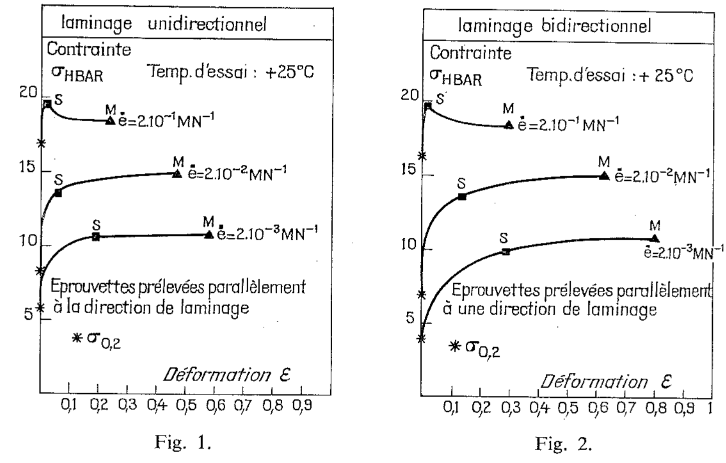


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1 et 2. — Courbes de traction rationnelles pour diverses vitesses de traction $\dot{e}$.

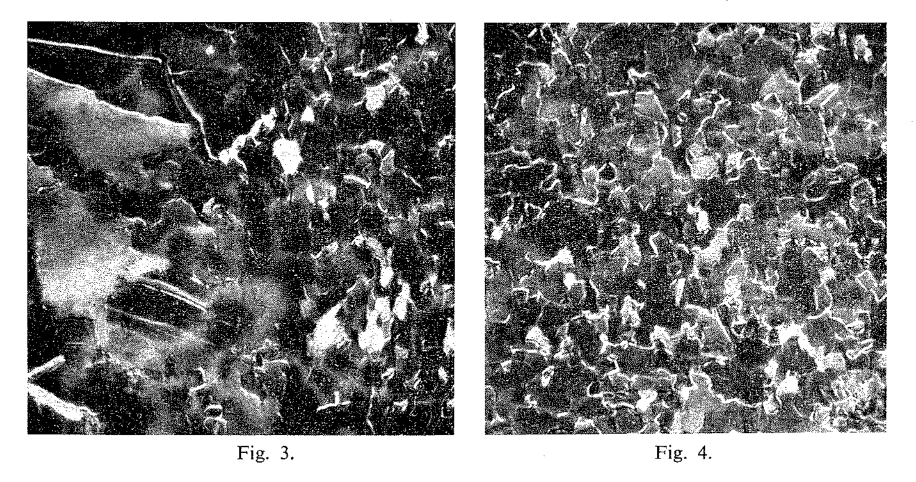


Fig. 3. Fig. 4.

Fig. 3. — Laminage unidirectionnel. Taux de laminage *par passe* = 1 %. (Direction de laminage = verticale). Attaque HNO_3. Lumière polarisée (G × 1000).

Fig. 4. — Laminage bidirectionnel. Taux de laminage *par passe* = 1 %. Attaque HNO_3. Lumière polarisée (G × 1 000).

— Le point noté M sur les courbes rationnelles correspond à une diminution plus rapide de la charge appliquée. La déformation devient parfaitement localisée, et conduit à la rupture de l'éprouvette.

Ce comportement plastique se rapproche de celui des matériaux superplastiques [2] : partant de la relation empirique $\sigma = K\,\dot{\varepsilon}^m$, il peut être expliqué par une grande sensibilité à la vitesse de déformation, caractérisée par un coefficient m de valeur assez élevée [[3], [4]]. Dans le cas de nos essais m est en effet de l'ordre de 0,2 au lieu de 0,02 dans le cas du zinc recristallisé à gros grains (100 μm).

En ce qui concerne les différentes caractéristiques mécaniques obtenues pour une vitesse de traction $\dot{e} = \Delta^{\cdot} l/l_0 = 2.10^{-2}\ \mathrm{mn}^{-1}$ et pour les deux modes de laminage (tableau), les résultats sont subdivisés en deux groupes :

– Les valeurs classiques [limite élastique à 0,2 % : $\sigma_{0,2}$; contrainte avant striction σ_S; déformation et allongement avant striction, $\varepsilon_S = \mathrm{Log}(1+e_S)$ et $e_S\,\% = \Delta l_S/l \times 100$; allongement total e_t %].

– Celles qui caractérisent le comportement superductile : déformation et allongement maximum avant rupture, ε_M et e_M %; contrainte maximale atteinte avant rupture, σ_M.

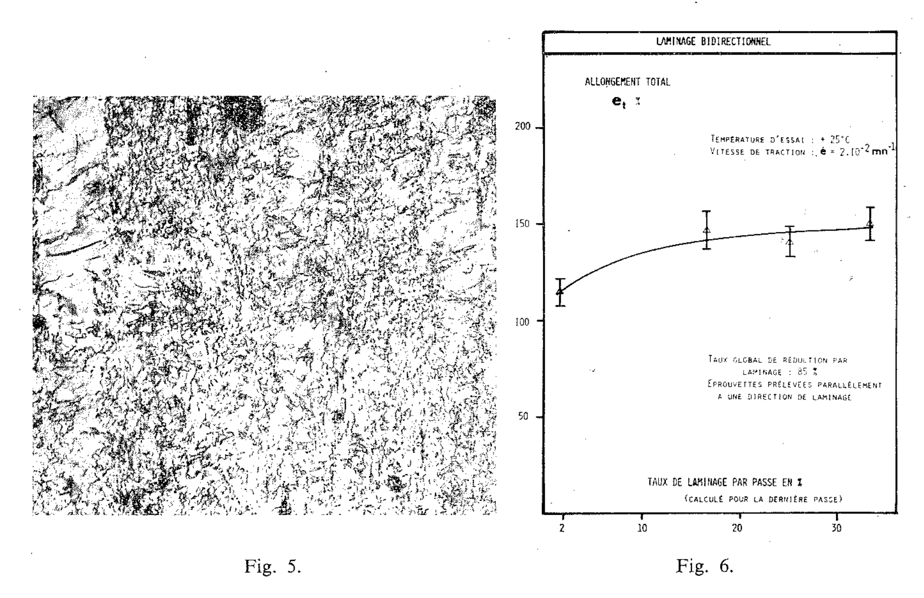


Fig. 5. Fig. 6.

Fig. 5. — Laminage unidirectionnel. Taux de laminage *par passe* = 1 %. Attaque NHO_3. Lumière normale (G × 200).

Fig. 6. — Influence du taux de laminage *par passe* sur la ductilité.

En ce qui concerne l'aspect micrographique, l'état laminé bidirectionnellement de 85 %, présente une structure recristallisée à grains fins (2 à 4 µm) équiaxes (*fig.* 4) d'autant plus petits que le taux de laminage *par passe* est plus élevé. Par contre dans l'état laminé unidirectionnellement, il subsiste de larges bandes maclées (*fig.* 3 et 5), parallèles à la direction de laminage, dans une structure par ailleurs à grains fins, légèrement allongés.

Les différences de ductilité observées pour les deux modes de laminage peuvent s'interpréter par les différences de microstructure, puisque les alliages superplastiques sont caractérisés par une structure à grains *équiaxes* très fins (0,1 à 10 µm). Les mécanismes de déformation proposés pour tenter d'expliquer le comportement superductile ou superplastique en traction, à la température de $0{,}5\,T_f$ (T_f = température de fusion en K) sont :

– D'une part, le glissement relatif des grains le long des joints qui les séparent avec accommodation de la déformation par diffusion intergranulaire [6];

– D'autre part, la restauration et la recristallisation dynamique [5].

L'observation micrographique de nos éprouvettes après traction montre que les lignes de glissement ne sont bien visibles que dans les cristaux de dimensions supérieures à 5 μm; les petits grains, quant à eux, conservent leur forme équiaxe et leur taille (au moins dans la gamme de vitesses de traction utilisées). L'existence des lignes de glissement dans les gros grains montre qu'il n'y a probablement pas de recristallisation en cours de traction. Par ailleurs, on sait que le glissement visqueux intergranulaire est favorisé par une structure fine et équiaxe ([6]). Ceci nous conduit à penser que dans le cas de nos essais, le premier mécanisme est prépondérant. Cette hypothèse est confirmée par le fait que le laminage bidirectionnel, qui nous a permis d'obtenir une structure à grains fins et équiaxes, correspond aussi à l'état le plus ductile.

Il ressort de ce travail les points essentiels suivants :

1° L'état laminé bidirectionnellement est nettement le plus ductile.

2° Dans l'état laminé bidirectionnellement, les valeurs des allongements dépassent 100 %; nous avons là un état superductile ou faiblement superplastique ([5]). Il conviendrait d'ailleurs de tenir compte de la forme et des dimensions des éprouvettes d'essais, les travaux de Morrison ([2]) ayant montré l'importance de ces paramètres sur l'allongement total en traction des matériaux superplastiques.

3° Dans le cas du laminage bidirectionnel, la ductilité est plus élevée pour des taux de laminage *par passe* importants (*fig.* 5).

4° L'anisotropie des propriétés mécaniques est fortement diminuée dans le cas du laminage bidirectionnel.

En conclusion, bien que le laminage bidirectionnel soit difficile à réaliser sur le plan industriel, il semble ouvrir des possibilités pour la mise en forme des tôles. En ce qui concerne l'influence du mode de laminage et du taux de laminage *par passe* sur la ductilité, une étude par microscopie électronique est entreprise en vue de préciser les mécanismes de déformation du zinc fortement laminé.

(*) Séance du 30 septembre 1974.

(1) Composition du zinc commercial utilisé : qualité Z 7 de la norme AFNOR : Pb (0,2 à 0,4 % en poids), Cd (0,02 à 0,03 %), Fe (0,01 à 0,02 %), Cu (< 0,001 %).

(2) W. B. MORRISON, *Trans. Met. Soc. AIME*, 242, 1968, p. 2221.
(3) N. A. BACKOFEN, I. R. TURNER et D. H. AVERY, *Trans. ASM*, 57, 1964, p. 980.
(4) R. H. JOHNSON, *Met. Rev.*, 146, 1970, p. 115.
(5) H. NAZIRI et R. PEARCE, *J. Inst. Metals*, 97, 1969, p. 326.
(6) M. F. ASHBY et R. A. VERRALL, *Acta Met.*, 21, 1973, p. 149.

Laboratoire de Métallurgie de l'École des Mines de Paris,
60, boulevard Saint-Michel,
75272 Paris-Cedex 06.

THERMODYNAMIQUE MÉTALLURGIQUE. — *Calorimétrie de dissolution en sels fondus. Mise au point de la méthode et détermination de l'enthalpie de formation de* $NiWO_4$ *à partir de* WO_3 *et* NiO. Note (*) de MM. **Jean Amosse** et **Jean-Claude Mathieu**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les auteurs proposent l'emploi d'un bain de métaborates alcalins comme solvant en calorimétrie de dissolution à haute température. La validité de cette méthode est testée par la détermination de la chaleur de formation de $NiWO_4$, composé pour lequel cette grandeur a été obtenue par diverses méthodes indépendantes.

La calorimétrie de dissolution dans un bain de molybdate de sodium $3\,Na_2O.4\,MoO_3$ à la température de 970 K a été utilisée par Kleppa (1) pour la mesure de l'enthalpie de formation du tungstate de nickel. La même grandeur a été déterminée par Proshina et Rezukhina (2) à l'aide de deux méthodes différentes; par combustion des éléments en bombe calorimétrique d'une part et par analyse des phases en équilibre lors de la réduction du composé par l'hydrogène, d'autre part.

Nous déterminons l'enthalpie de formation de ce tungstate en utilisant également la calorimétrie de dissolution mais en bain de sel fondu selon le cycle suivant :

$$(1)\qquad \langle WO_3\rangle_{298K}+\langle NiO\rangle_{298K} \xrightarrow[\text{solvant}]{} ((WO_3))_{940K,\,solv,}+((NiO))_{940K,\,solv,}+Q_1$$

$$(2)\qquad \langle NiWO_4\rangle_{298K} \xrightarrow[\text{solvant}]{} ((WO_3))_{940K,\,solv.}+((NiO))_{940K,\,solv}+Q_2.$$

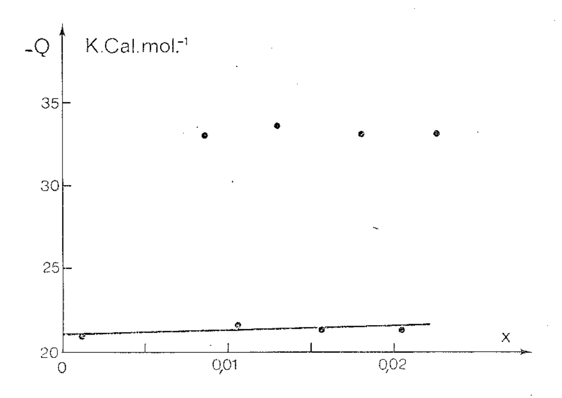
Nous avons recherché un solvant des oxydes en cause, pourvu d'un point de fusion faible ainsi que d'une fluidité élevée, permettant une dissolution rapide des produits. L'acide borique et les orthoborates, bons solvants des oxydes, ont un point de fusion trop élevé et possèdent en outre une forte viscosité. En revanche les métaborates alcalins sont très fluides à l'état fondu et le choix d'un eutectique permet de disposer d'un solvant à bas point de fusion. Aussi avons-nous choisi l'eutectique $0{,}5\,LiBO_2$-$0{,}5\,NaBO_2$ dont le point de fusion est approximativement 930 K. Nous avons vérifié d'autre part que la tension de vapeur de ce sel était faible dans les conditions opératoires retenues pour nos manipulations : 940 K et 10^{-5} atm.

Le calorimètre utilisé a déjà été décrit antérieurement (3). Mais les nouvelles conditions d'application nous ont contraints à apporter des modifications à la cellule de mesure. Celle-ci est constituée d'un creuset de platine de 32 mm de diamètre et de 60 mm de hauteur; elle renferme 50 g de l'eutectique utilisé. Ce creuset est ajusté à frottement doux dans un support de graphite dense et cet ensemble est introduit dans le bloc isotherme du calorimètre. L'agitateur est constitué d'une tige d'alumine dont l'embout est un élément en acier inoxydable choisi pour sa résistance à la corrosion.

L'étalonnage du calorimètre a été réalisé par additions successives de billes d'or dont la variation d'enthalpie avec la température est déduite de la compilation de Hultgren (4). La dissolution des oxydes n'étant pas suffisamment rapide nous avons dû utiliser une intégration graphique pour dépouiller les thermogrammes enregistrés.

L'anhydride tungstique commercial à 99,96 % utilisé pour nos mesures a été chauffé dans un four à moufle à une température de 773 K avant pastillage à la presse. L'oxyde

de nickel très pulvérulent de pureté 99,99 % est de formule moléculaire $Ni_{0,96}O$. Nous avons pallié ce défaut de stœchiométrie en faisant diffuser dans cet oxyde une quantité de nickel calculée. Cette opération est effectuée dans un tube de quartz, scellé sous vide à haute température. La poudre cristalline verte obtenue a été contrôlée par analyse chimique. Le tungstate de nickel, difficile à pastiller, a été obtenu par cofusion des oxydes au four solaire du laboratoire des Ultra-Réfractaires d'Odeillo.



Nous avons vérifié par radiocristallographie que nous étions en présence de phases homogènes et par analyse chimique la stœchiométrie des produits.

Dans le tableau suivant les effets thermiques Q_1 et Q_2 accompagnant les réactions (1) et (2) sont reportés en fonction de la concentration du solvant en WO_3.

TABLEAU

x	0,00115	0,0107	0,01568	0,0265
Q_1 (kcal/mole)	— 20,93	— 21,418	— 21,259	— 21,275
x	0,00846	0,01319	0,0182	0,0227
Q_2 (kcal/mole)	— 33,10	— 33,66	— 33,67	— 33,00

De ces résultats il est possible de déduire la chaleur de formation ΔH^{298} du tungstate de nickel selon la réaction :

$$\langle WO_3 \rangle_{298K} + \langle NiO \rangle_{298K} \rightarrow \langle NiWO_4 \rangle_{298K}.$$

Nous effectuons la différence des effets thermiques Q_1 et Q_2 pour une même concentration du solvant. Cette méthode d'analyse des résultats est illustrée par la figure.

La valeur obtenue ainsi et qui correspond à la moyenne de quatre déterminations est de $-11,9 \pm 0,4$ kcal.mol^{-1}.

Nous avons effectué la détermination de la chaleur de formation du tungstate de nickel pour tester la fiabilité de notre méthode. Cette grandeur a en effet été déterminée par calorimétrie de dissolution (1) et par bombe calorimétrique (2). Les valeurs proposées par les auteurs sont respectivement de $-10,6 \pm 0,3$ et de $-12,9$ kcal.mol^{-1}. Il faut noter

que cette première valeur a été déterminée à 970 au lieu de 298 K. Dans ce cas une correction de différence de chaleur spécifique ne peut que rapprocher cette valeur de la précédente. Notre valeur ($-11,9 \pm 0,4$ kcal.mol^{-1}) est donc en bon accord avec les déterminations antérieures et justifie *a posteriori* la fiabilité de la méthode de mesure utilisée. Ce fait nous a incités à tenter la détermination des enthalpies de formation des tungstates de fer et de manganèse ainsi que la série isomorphe constituée par ces deux composés.

Les résultats obtenus seront présentés ultérieurement.

(*) Séance du 16 septembre 1974.

(1) A. Novrotski et O. J. Kleppa, *Inorganic Chemistry*, 8, 1969, p. 756.
(2) Z. V. Proshina et T. N. Rezhukhina, *Akad. Nauk, S. S. S. R.*, 5, 1960, p. 1016.
(3) J.-C. Mathieu, F. Durand et E. Bonnier, *Thermodynamics*, 1, I AEA, Vienne, 1966, p. 75.
(4) R. Hultgren et coll., *American Society for Metals, Metals Park*, Ohio, 44 073, 1973, p. 47.

J. A. :
E. R. A., C. N. R. S, n° 388.
Transferts Électrochimiques;
E. N. S. E. E. G., B. P. n° 44,
38401 *Saint-Martin-d'Hères*;

J.-C. M. :
Laboratoire de Thermodynamique et Physicochimie métallurgiques associé au C. N. R. S. n° 29 ,
E. N. S. E. E. G., B. P. n° 44,
38401 *Saint-Martin d'Hères.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation et étude d'hétéropolyanions molybdiques des séries* 11 *et* 9. Note (*) de MM. **Michel Fournier** et **René Massart** [1], présentée par M. Georges Chaudron.

La préparation d'hétéropolyanions $(X^{n+}Mo_{11}O_{39}H)^{(11-n)-}$ et $(X^{n+}Mo_9O_{34}H_4)^{(10-n)-}$ avec $X = Si^{IV}$, Ge^{IV}, P^{V} est décrite.

Quelques unes de leurs propriétés sont signalées.

L'existence d'hétéropolyanions tungstiques correspondant au rapport W/atome central égal à 11 ou 9 est connue depuis longtemps [2]. Les ions de la série 9 sont dimères [3]. Récemment de nouveaux 9-hétéropolytungstates monomères ont été décrits [4]; ils ne se rattachent pas à l'ancienne série. Dans le cas du molybdène, bien que les ions 11 aient été signalés [[5] à [9]], aucune étude précise ne permettait de conclure sans ambiguïté à leur existence; en particulier, aucun n'avait été isolé de manière satisfaisante. Par contre ceux de la série 2/18 (P^{V}, As^{V}) [10] et récemment l'ion 9 monomère correspondant (P^{V}) [11] ont été isolés. Nous décrivons brièvement les méthodes de préparation et quelques propriétés des 11-molybdosilicates (germanates, phosphates) et des 9-molybdosilicates (germanates) analogues aux 9-hétéropolytungstates décrits par Hervé [4].

11-HÉTÉROPOLYMOLYBDATES (NOTÉS XMo_{11-}). — *Préparation.* — La faible stabilité des 11-molybdosilicates et germanates impose leur préparation à basse température. X = Si : sur 39 g de paramolybdate d'ammonium verser le mélange 100 ml de métasilicate de sodium 0,2 M + 50 ml d'acide acétique 4 M, à 0°C. Après dissolution la solution est jaune (pH $\simeq$ 5). Laisser 2 h à 0°C puis ajouter une solution froide de 150 ml d'éthanol et 20 ml d'acide acétique glacial. Une huile jaune-pâle se forme. Laisser décanter à 0°C (la solution surnageante jaune d'or renferme l'ion 12-molybdosilicate); séparer l'huile, la laver soigneusement avec la même solution alcoolique, puis l'agiter avec de l'éthanol à −20°C jusqu'à obtention d'une poudre fine. Filtrer, laver à l'éthanol et sécher à l'éther (Rdt 50 %). La poudre jaune-pâle obtenue doit se dissoudre franchement dans l'eau. X = Ge : opérer de la même façon en remplaçant l'acide acétique par l'acide monochloroacétique 4 M. X = P : dissoudre, à température ambiante, (20°C), 39 g de paramolybdate d'ammonium dans le mélange

$$20\,ml\,H_3PO_4\,1\,M + 22\,ml\,ClCH_2COOH\,4\,M + 40\,ml\,H_2O;$$

ajouter 160 ml d'éthanol à −20°C, décanter l'huile formée et la laver avec des portions de 50 ml d'une solution de 15 ml d'acide monochloroacétique 4 M, 10 ml d'acétate d'ammonium 4 M, 75 ml d'éthanol. Procéder ensuite comme pour Si et Ge. Les sels ainsi préparés doivent être conservés à −20°C.

Analyses. — Mo, Si, Ge sont dosés sous forme α 12-molybdosilicate (germanate) [12]; P est dosé sous forme de phosphovanadomolybdate [13]. La charge de l'ion est précisée par titrage protométrique (destruction puis neutralisation des ions NH_4^+). Pour Si et Ge le sel isolé est un sel mixte ammonium-sodium (le sodium est dosé par spectroscopie d'absorption atomique). Le résultat de ces analyses conduit aux formules suivantes :

$$(SiMo_{11}O_{39})(NH_4)_7Na \quad (GeMo_{11}O_{39}H)(NH_4)_6Na \quad (PMo_{11}O_{39}H)(NH_4)_6.$$

$SiMo_{11}$ a pu être recristallisé : dissoudre 18,5 g du sel octobasique dans 10 ml d'eau à température ordinaire et laisser à 0°C. Le sel heptabasique cristallise sous forme de prismes hexagonaux (25 % de Rdt de recristallisation), son analyse confirme la formule $(SiMo_{11}O_{39}H)\ (NH_4)_7$. La recristallisation de PMo_{11} s'accompagne de la précipitation d'octomolybdates et de $(P_2Mo_5O_{23}H)\ (NH_4)_5$ (décomposition partielle); toutefois de gros cristaux prismatiques jaune-pâle sont obtenus à température ambiante à partir de la solution de synthèse. Les sels de tétrabutyl-ammonium de tous ces ions ont été préparés; ils sont solubles dans l'acétonitrile.

Propriétés. — Ces composés réagissent instantanément sur les solutions des cations métalliques bivalents pour former les hétéropolyanions mixtes déjà décrits ([14]). De nouveaux ions mixtes ont pu ainsi être facilement préparés : $(PMo_{11}O_{40}HFe^{III})\ (NH_4)_6$, $(GeMo_{11}O_{39}M^{II}-OH_2)^{6-}$, peu stables, et surtout

$$(XMo_{11}O_{39}Bi^{III}-OH)^{6-} \quad \text{et} \quad [(XMo_{11}O_{39})_2\ Bi^{III}]^{13-}\ ([15]).$$

Pour $SiMo_{11}$, le titrage par H_3O^+ du sel octobasique montre l'existence d'une acidité faible ($pK_A \simeq 4,7$) suivie de la décomposition en ion XMo_{12} (3,3 eq.) ce qui infirme la formule indiquée par d'autres auteurs (8). Peu stables en solution ces ions n'ont pu être polarographiés en milieu aqueux. Leur étude en milieu non aqueux est en cours. L'action d'anions complexants (Ac^-) ou de cations précipitant les espèces molybdiques accélère leur décomposition par déplacement d'équilibre.

9-HÉTÉROPOLYMOLYBDATES (XMo_9). — Dans les conditions de préparation des 11-hétéropolymolybdates, l'addition d'un sel d'ammonium à la solution de synthèse permet d'isoler de nouveaux composés.

Préparation. — X = Si. Mettre en suspension 32 g de paramolybdate d'ammonium dans 50 ml d'eau froide (0°C). Dissoudre, juste avant l'emploi, 4,3 g de métasilicate de sodium dans 30 ml d'eau froide. Verser 40 ml d'acide acétique 4 M sur le paramolybdate puis, rapidement, le silicate. La solution jaunit (apparition de $SiMo_{11}$). Après dissolution complète ajouter 30 g de nitrate d'ammonium. Laisser reposer 12 h à 0°C, filtrer le précipité blanc, laver à l'alcool froid, sécher à l'éther de pétrole. On sépare 19 g de sel d'ammonium (Rdt 60 %). La même préparation est applicable à X = Ge. Pour X = P certains indices nous permettent de supposer l'existence d'un ion 9 analogue. En effet, la cristallisation de PMo_{11}, dans sa solution de synthèse, s'accompagne de la cristallisation d'un sel blanc dont la mise en solution conduit à l'équilibre de départ. Ce sel est peu stable et nous n'avons pas encore pu le préparer pur.

Les analyses et les courbes de titrage conduisent aux formules

$$(SiMo_9O_{34}H_4)\ (NH_4)_6 \quad \text{et} \quad (GeMo_9O_{34}H_4)\ (NH_4)_6.$$

Les sels ne sont pas recristallisables. Dans le cas de Si, les essais de recristallisation conduisent aux cristaux de $(SiMo_{11}O_{39}H)^{7-}$. Pour Ge le produit est souillé de polygermanates et de paramolybdate.

Propriétés. — Pour Si, l'anion 11 prédomine en solution et l'action des solutions de sel des métaux bivalents conduit instantanément aux métalli-11-molybdosilicates correspondants. Toutefois, l'addition de Cu^{II} donne des ions de la série 9 déjà décrits ([14]) et qui doivent être plutôt formulés $(XMo_9O_{34}H_2Cu^{II}\ (OH_2)_3)\ (NH_4)_6$ comme les analyses répétées sur des sels recristallisés plusieurs fois semblent l'indiquer.

Ces ions de la série 9 sont analogues à ceux décrits avec le tungstène ([4]). Toutefois la nature de l'isomère ainsi obtenu ne peut être précisée. Leur acidification en milieu eau-dioxanne 50 % conduit instantanément aux ions XMo_{12} β alors que l'acidification de l'ion 11 fournit directement l'isomère XMo_{12} α. De même l'acidification dans les mêmes conditions des ions XMo_9 Cu conduit instantanément à XMo_{12} β.

Dans le cas où X = P l'ion 9 doit être particulièrement instable en raison de la grande stabilité des ions $(P_2Mo_5O_{23})^{6-}$ et de l'ion $(PMo_{11}O_{39}H)^{6-}$. Par contre l'acidification, dans d'autres conditions, de mélanges phosphate-molybdate permet d'obtenir un ion 9 différent des précédents et déjà préparé par Pettersson ([11]); cet ion est le monomère de l'ion 2/18 anciennement décrit ([10]); son analyse confirme la formule attribuée par Strandberg ([11]) $(PMo_9O_{34}H_3)$ Na_3 ([21]). L'ion se dimérise rapidement à température ordinaire et par concentration la solution laisse déposer de beaux cristaux jaune-orangé de $(P_2Mo_{18}O_{62})$ Na_6. Les courbes de titrage protométrique de ces deux sels sont identiques. L'action de tungstate sur les ions de la série 9 conduit après acidification aux nouveaux ions mixtes de la série 12 $(XMo_9W_3O_{40})^{4-}$ jaunes, extractibles à l'éther, et dont le polarogramme est différent de ceux des acides XMo_{12} (α ou β). De même l'action d'un sel ferrique à pH 4,5 conduit aux ions $[(XMo_9O_{34}Fe_3^{III}(OH)_3]^{4-}$ ([16]).

Caractérisation infrarouge-Raman. — L'étude systématique des spectres infrarouge et Raman des hétéropolyanions entreprise dans le laboratoire a permis de confirmer l'existence de ces composés et, en particulier, d'observer une filiation analogue à celle des composés tungstiques ([17]). L'évolution des spectres de vibration ([18]) selon la séquence $XMo_{12} \rightarrow XMo_{11} \rightarrow XMo_9$ se traduit par un abaissement des fréquences et l'éclatement de la large bande, située vers 800 cm^{-1}. Dans le cas de PMo_{11} la fréquence infrarouge attribuée à la vibration P—O du tétraèdre central éclate en deux composantes comme dans le cas de PW_{11} ([19]).

(*) Séance du 16 septembre 1974.

(1) Ce travail a été réalisé avec la collaboration technique de Mlle Sylviane Pulvin.

(2) P. Souchay, *Ions minéraux condensés*, Masson, Paris, 1969; *Pascal* (Nouveau traité de chimie minérale, XIV, Masson, Paris, 1953).
(3) P. Souchay, *Ann. Chim.*, 12, 2, 1974, p. 203.
(4) R. Contant, J.-M. Fruchart, G. Hervé et A. Tézé, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 199.
(5) P. Souchay et Tchakirian, *Ann. Chim.*, 12, n° 1, 1946, p. 248.
(6) P. Souchay et Faucherre, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1951, p. 355.
(7) Malaprade, *Ann. Chim.*, 10, n° 11, 1929, p. 159.
(8) M. Biquard et M. Lamache, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1, 1971, p. 32.
(9) R. Contant, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1973, p. 3277.
(10) Rosenheim et Traube, *Z. Anorg. Chem.*, 91, 1915, p. 75.
(11) L. Pettersson, *Acta Chem. Scand.* (en cours de parution); R. Strandberg, *Acta Chem. Scand.*, A 28, 1974, p. 217.
(12) R. Massart, *Ann. Chim.*, 3, 1968, p. 507.
(13) B. Charreton, F. Chauveau, G. Bertho et P. Courtin, *Chim. Anal.*, 47, n° 1, 1965, p. 17.
(14) M. Leyrie, M. Fournier et R. Massart, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1569.
(15) M. Leyrie, M. Fournier et R. Massart (à paraître).
(16) M. Fournier et R. Massart, Travail en cours.
(17) C. R. Deltcheff et R. Thouvenot, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 455.
(18) R. Thouvenot et C. R. Deltcheff, Résultats non publiés.
(19) R. D. Peacok et T. J. R. Weakley, *J. Chem. Soc.*, A, 1971, p. 1836.
(20) R. Contant, Communication personnelle.

(21) Un sel analogue, $(AsMo_9O_{34}H_3)$ Na_3 peut être obtenu ([20]).

Laboratoire de Chimie IV associé au C. N. R. S. 146,
Université Paris VI,
8, *rue Cuvier*, 75005 *Paris*.

CHIMIE MINÉRALE. — *Deux nouveaux composés ternaires oxygénés du manganèse tétravalent* : $Co_2Mn_3O_8$ *et* $Zn_2Mn_3O_8$. Note (*) de M. **André Lecerf**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les synthèses de $Co_2Mn_3O_8$ et de $Zn_2Mn_3O_8$ ont été effectuées en milieu hydrothermal à 250°C. L'étude d'un monocristal a montré que $Co_2Mn_3O_8$ est orthorhombique, les groupes spatiaux possibles sont $P\,m\,m\,n$ et $P\,m\,n\,2_1$. Les paramètres de la maille, qui contient deux groupements formulaires, ont pour valeur :

$$a = 5{,}743(3)\ \text{Å}, \qquad b = 4{,}915(3)\ \text{Å}, \qquad c = 9{,}361(6)\ \text{Å}.$$

Les paramètres de la maille de $Zn_2Mn_3O_8$, calculés sur la base d'une isotypie avec $Co_2Mn_3O_8$, ont pour valeur :

$$a = 5{,}766(3)\ \text{Å}, \qquad b = 4{,}918(3)\ \text{Å}, \qquad c = 9{,}390(6)\ \text{Å}.$$

Plusieurs composés ternaires oxygénés contenant du manganèse tétravalent et du cobalt ou du zinc bivalents sont déjà connus : $CoMnO_3$ (1) de structure ilménite a été préparé à 625°C sous 3 000 atm; la calcophanite de formule $ZnMn_3O_7$, 3 H_2O (2) est un minéral naturel dont la structure est connue; $Zn_2Mn_3O_8$ (3) est un spinelle lacunaire ordonné, préparé à 300°C par réaction d'échange entre $Li_2ZnMn_3O_8$ et $ZnSO_4$, 7 H_2O; les composés $ZnMnO_3$ et Zn_2MnO_4 (4) ont été signalés et caractérisés chacun par un diagramme de Debye-Scherrer, mais leurs structures restent inconnues.

Dans cette Note sont exposées les méthodes de synthèse et les caractéristiques cristallographiques de deux nouveaux composés ternaires oxygénés du manganèse tétravalent : $Co_2Mn_3O_8$ et $Zn_2Mn_3O_8$. Malgré l'identité des stœchiométries, $Zn_2Mn_3O_8$ décrit dans cette Note et $Zn_2Mn_3O_8$ signalé plus haut sont deux phases distinctes, puisque leurs caractéristiques cristallographiques sont tout à fait différentes.

La synthèse de $Zn_2Mn_3O_8$ est la transposition au cas du zinc de la synthèse de $Cu_2Mn_3O_8$ qui a été décrite dans une Note récente (5).

Les produits de départ sont :

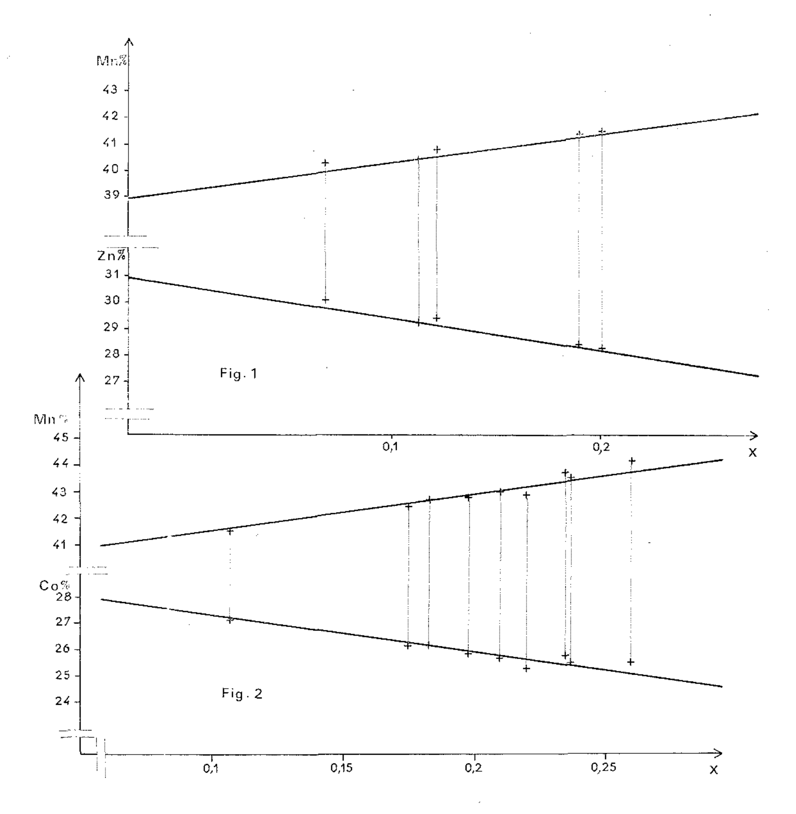
$$KMnO_4;\quad Mn(NO_3)_2,\ 4\,H_2O;\quad ZnO;\quad Zn(NO_3)_2,\ 6\,H_2O \quad \text{et} \quad H_2O.$$

Le degré d'oxydation moyen du manganèse au départ est 4 et le rapport molaire $ZnO/Mn = 1$. La température de synthèse est toujours 250°C, sa durée 8 à 30 jours. Le mode opératoire détaillé a été décrit à propos de $Cu_2Mn_3O_8$ (5).

La transposition de la synthèse de $Zn_2Mn_3O_8$ au composé du cobalt, en remplaçant ZnO par CoO et $Zn(NO_3)_2$, 6 H_2O par $Co(NO_3)_2$, 6 H_2O, n'a pas conduit à $Co_2Mn_3O_8$. Une recherche systématique d'une méthode de synthèse de $Co_2Mn_3O_8$ a été entreprise, les produits de départ ont été : $KMnO_4$; $Mn(NO_3)_2$, 4 H_2O; CoO et H_2O. Deux paramètres de composition : le rapport molaire CoO/Mn, et le degré d'oxydation moyen du manganèse au départ ont été étudiés systématiquement. La préparation de $Co_2Mn_3O_8$ est possible lorsque ces paramètres ont pour valeurs respectivement : $0{,}75 \leq CoO/Mn \leq 0{,}86$, degré d'oxydation initial moyen du manganèse 3,33. La quantité d'eau contenue dans le système était 270 cc/mole de manganèse, eau de cristallisation du nitrate de manganèse comprise.

Le mélange est introduit dans un tube épais en « pyrex » qui est ensuite scellé, puis porté à 250°C. Les réactions entre les phases solide et liquide jouant un rôle déterminant, le tube est agité énergiquement une fois par jour. La durée de la réaction est de 24 jours, le tube est alors ouvert, le solide récupéré après filtration et lavage à l'eau est $Co_2Mn_3O_8$ pur.

Les densités de $Zn_2Mn_3O_8$ et de $Co_2Mn_3O_8$ ont été mesurées par la méthode de la poussée d'Archimède dans le bromobenzène.



L'analyse chimique de $Zn_2Mn_3O_8$ a été effectuée de la manière suivante : le solide est dissous dans HCl 6 N puis l'excès de HCl est éliminé par évaporation. La somme Zn + Mn est dosée par l'E. D. T. A. sur une partie aliquote de la solution, le manganèse seul est ensuite déterminé, toujours par l'E. D. T. A., après complexation du zinc par une solution concentrée de KCN. La détermination du degré d'oxydation du manganèse s'effectue comme dans le cas de $Cu_2Mn_3O_8$ ([5]).

Dans $Co_2Mn_3O_8$ le cobalt et le manganèse ont été également dosés par l'E. D. T. A., mais ces deux métaux doivent être séparés après mise en solution du solide. La séparation a été effectuée en précipitant le cobalt à l'état de cobaltinitrite de potassium ([7]).

$Co_2Mn_3O_8$ et $Zn_2Mn_3O_8$ ont été caractérisés par leur diagramme de Debye-Scherrer réalisé avec la radiation K_α du fer. Les deux diagrammes sont originaux et très semblables entre eux. Des monocristaux de $Co_2Mn_3O_8$ ont été obtenus en prolongeant le temps de réaction jusqu'à deux mois. Les cristaux se présentent sous forme de plaquettes, l'échan-

tillon utilisé pour l'étude radiocristallographique était un éclat, ayant approximativement la forme d'un triangle équilatéral, de 0,1 mm de côté, et de quelques centièmes de millimètre d'épaisseur. Les diagrammes de Lauë montrent que le cristal est orthorhombique. Les groupes spatiaux possibles et les paramètres ont été déterminés à partir de clichés de Weissenberg et de Buerger. On note une extinction systématique pour les taches $h\,0\,l$ lorsque $l+h \neq 2\,n$, ce qui est compatible avec les groupes spaciaux $P\,m\,m\,n$ et $P\,m\,n\,2_1$.

Les paramètres de la maille, affinés par la méthode des moindres carrés à partir du diagramme de poudre, ont pour valeurs :

$$a = 5{,}743(3)\ \text{Å}, \qquad b = 4{,}915(3)\ \text{Å}, \qquad c = 9{,}361(6)\ \text{Å}.$$

La densité mesurée ($d_{\text{mes}} = 5{,}13$) est en bon accord avec la valeur calculée ($d_{\text{calc}} = 5{,}16$) pour $Co_2Mn_3O_8$ avec $z = 2$.

Il n'a pas été possible de préparer des cristaux de $Zn_2Mn_3O_8$, mais des indices ont pu être attribués à toutes les raies du diagramme de poudre sur la base d'une isotypie avec $Co_2Mn_3O_8$. Les paramètres de la maille, affinés par la méthode des moindres carrés, ont pour valeur :

$$a = 5{,}766(3)\ \text{Å}, \qquad b = 4{,}918(3)\ \text{Å}, \qquad c = 9{,}390(6)\ \text{Å}.$$

La densité mesurée ($d_{\text{mes}} = 5{,}28$) est en bon accord avec la valeur calculée ($d_{\text{calc}} = 5{,}28$) pour deux motifs $Zn_2Mn_3O_8$ dans la maille.

Les résultats des analyses chimiques effectuées sur la phase $Zn_2Mn_3O_8$ ont permis de tirer les conclusions suivantes : la composition de la phase est variable, le taux de zinc est toujours inférieur à celui calculé d'après la formule, le taux de manganèse est toujours supérieur, le degré d'oxydation du manganèse, qui augmente avec la durée de la réaction, est toujours inférieur à 4.

Il est possible de rendre compte de ces résultats en admettant une substitution partielle de Zn^{2+} par Mn^{2+}, selon la formule :

$$Zn^{2+}_{2-x}Mn^{2+}_{x}Mn^{IV}_{3}O_8.$$

Les droites de la figure 1 représentent respectivement le taux de zinc et le taux de manganèse, calculés d'après la formule ci-dessus en fonction de la variable x, les résultats expérimentaux, représentés par des points, sont en bon accord avec cette hypothèse. Le tableau I permet de comparer les valeurs expérimentales du degré d'oxydation moyen du manganèse à celles calculées à partir de x, l'accord est encore tout à fait satisfaisant.

TABLEAU I

x	d_{calc} (*)	d_{mes} (*)
0,075	3,95	3,92
0,110	3,93	3,91
0,117	3,92	3,90
0,171	3,89	3,88
0,180	3,89	3,87

TABLEAU II

x	d_{calc} (*)	d_{mes} (*)
0,107	3,93	3,90
0,175	3,89	3,90
0,183	3,88	3,87
0,198	3,88	3,87
0,210	3,87	3,87
0,220	3,86	3,87
0,235	3,85	3,83
0,237	3,85	3,86
0,260	3,84	3,85

(*) d degré moyen d'oxydation du manganèse.

Il convient toutefois de remarquer que d'un point de vue purement chimique le couple Mn^{2+} Mn^{IV} est indiscernable du couple 2 Mn^{3+}. La détermination de la structure cristalline de cette phase, actuellement en cours, doit permettre de lever cette indétermination. Dans cet exposé la préférence a été donnée à la formulation Mn^{2+} Mn^{IV} parce qu'il existe le composé Mn_5O_8 dont la structure impose la formulation Mn_2^{2+} Mn_3^{IV} O_8 (6).

Dans cet exposé, nous n'avons pas tenu compte de la variation de la densité du solide en fonction de la substitution du manganèse au zinc, en effet, lorsque la valeur de x est maximale ($x = 0,18$), la variation de la densité calculée atteint seulement 0,4 %, ce qui est du même ordre de grandeur que l'erreur de mesure.

La phase $Co_2Mn_3O_8$ présente un phénomène d'écart à la stœchiométrie tout à fait comparable à celui mis en évidence dans $Zn_2Mn_3O_8$. L'hypothèse d'une substitution partielle de Co^{2+} par Mn^{2+} rend bien compte des résultats expérimentaux comme le montrent la figure 2 et le tableau II. Il faut toutefois remarquer, qu'au point de vue chimique, ce cas est plus complexe que le précédent, puisqu'on ne peut exclure l'éventualité d'un échange de degrés d'oxydation entre le cobalt et le manganèse.

(*) Séance du 16 septembre 1974.

(1) T. J. Swoboda, R. C. Toole et J. D. Vaughan, *J. Phys. Chem. Solids*, 5, 1958, p. 293.
(2) A. D. Wadsley, *Acta Cryst.*, 8, 1955, p. 165.
(3) J. C. Joubert et A. Durif, *Bull. Soc. fr. Minér. Crist.*, 87, 1964, p. 517.
(4) H. Toussaint, *Rev. Chim. min.*, 1, 1964, p. 162.
(5) A. Lecerf, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 969.
(6) H. R. Oswald et M. J. Wampetich, *Helv. Chim. Acta*, 50, 1967, p. 2023.
(7) Le protocole du dosage peut être fourni sur simple demande.

I. N. S. A.,
20, *avenue des Buttes de Coesmes,*
35000 *Rennes.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Mise en évidence de composés comportant un atome de phosphore hexacoordiné dan sles réactions de substitution des spirophosphorannes.* Note (*) de MM. **Daniel Bernard** et **Ramon Burgada**, présentée par M. Henri Normant.

La substitution de la liaison P^V—NMe_2 par un dérivé monofonctionnel hydroxylé permet l'obtention d'un pentaoxyspirophosphoranne. Par contre, l'action d'un dérivé porteur de deux fonctions hydroxyle peut conduire à la formation d'un composé comportant un atome de phosphore hexacoordiné.

La substitution de la liaison P^V-NMe_2 d'un spirophosphoranne, par un groupe alkoxy, peut être effectuée en milieu acide (1) ou en milieu basique (2). Ces réactions ont été interprétées à l'aide d'un schéma faisant intervenir soit un état intermédiaire, soit un état de transition dans lequel l'atome de phosphore est hexacoordiné (3). Cette hypothèse a été formulée antérieurement par Ramirez et coll. (4) pour la réaction de transestérification de la liaison P^V-O dans les pentaoxyphosphorannes monocycliques.

La substitution de la liaison P^V-N de **1** et **4** par le phénol est beaucoup plus rapide que la substitution par le méthanol. Elle conduit respectivement aux pentaoxyspirophosphorannes **2** et **5**.

+PhOH, −HNMe₂ ; +MeOH, −PhOH

R = Me **1**, R = H **4** ; R = Me **2**, R = H **5** ; R = Me **3**, R = H **6**

2 : F = 134°C, $\delta\ ^{31}P = +\ 39.10^{-6}$; RMN ^1H (C_6D_6); Me $1,24.10^{-6}$ (6 H); $1,28.10^{-6}$ (6 H);
5 : F = 132°C, $\delta\ ^{31}P = +\ 32.10^{-6}$; RMN ^1H (C_6D_6); OCH_2 $3,52.10^{-6}$; $J_{POCH} = 14$ Hz.

La substitution du groupe phénoxy par un groupe méthoxy est ensuite possible. Par chauffage de quelques minutes à reflux du benzène en présence d'un équivalent de méthanol, **2** et **5** conduisent à **3** et **6** [(3), (5)].

Le pyrocatéchol réagit à la température ambiante sur **1** et permet, après un contact de plusieurs heures, la formation quantitative de 7.

7 R = Me ; **7'** R = Me ; + pyrocatéchol, HNMe₂ ⇌ **3** (+MeOH)

7 : F ~ 160°C (décomposition), $\delta\ ^{31}P = +\ 89.10^{-6}$; RMN ^1H (DMSO d^6) ; Me $1,26.10^{-6}$ (12 H); $\overset{\oplus}{N}Me_2$ $2,52.10^{-6}$ (6 H); o-phénylène $6,56.10^{-6}$ (4 H); Ph $7,35.10^{-6}$ (10 H).

La réaction du pyrocatéchol sur **4** conduit d'une manière analogue, en quelques minutes, à la formation de **8** [R = H; F ~ 130°C (décomposition), δ $^{31}P = +85.10^{-6}$; RMN ^{1}H (DMSO d^6) : $\overset{\oplus}{N}Me_2$ 2,50.10^{-6} (12 H); OCH_2 3,72.10^{-6}; J_{POCH} = 14 Hz (4 H)].

Le déplacement chimique de phosphore 31 de **7** et **8** est à champs trop forts pour correspondre à un composé de type **7'** ou **8'** (R = H) comportant un atome de phosphore pentacoordiné; il est situé, par contre, dans la zone des composés comportant un atome de phosphore hexacoordiné lié à trois cycles [(6), (7), (8)], les atomes de phosphore hexacoordinés liés à deux cycles résonant à champs plus élevés [(9), (10), (11)]. En outre, la microanalyse (C, H, N, P) est en bon accord avec une structure résultant d'une addition 1 : 1 du spirophosphoranne sur le pyrocatéchol.

Le méthanol en excès réagit sur **7** pour donner, à reflux du benzène, le pentaoxyspirophosphoranne **3**. Inversement, l'action du pyrocatéchol, en présence d'un équivalent de diméthylamine, sur **3** conduit quantitativement, à la température ambiante, à **7**. L'existence d'un tel équilibre n'a pu être mis en évidence dans le cas de **6** et **8**. Le composé **7** a pu être obtenu également par action du pinacol sur le spirophosphoranne **9** et par action de la diméthylamine sur le pentaoxyspirophosphoranne **11** *a* qui résulte de l'addition du tétra-

Ph
O O
P
O O
NMe2 Ph
9
+ Me2 C — C Me2
HO OH
→ 7

9 : δ $^{31}P = + 27.10^{-6}$; RMN ^{1}H (C_6D_6) ; NMe_2 2,59.10^{-6}; J_{PNCH} = 11,35 Hz.

oxyspirophosphoranne P—H **10** (12) sur le benzile. **11** *a* s'isomérise ensuite en solution pour donner **11** *b* qui résulte de la cyclisation du motif pyrocatéchol et de l'ouverture du cycle dioxaphospholène.

Ce deuxième isomère en présence de diméthylamine ne se transforme pas en **7** :

10 + Ph COCO Ph → 11a (O OH, Ph, Ph) ⇄ (+CF3COOH / +HNMe2) 7

11a ↓ 11b (O CH—C=O, Ph, Ph) → +HNMe2 Pas de réaction

11 *a* : δ $^{31}P = + 38.10^{-6}$; RMN ^{1}H ($CDCl_3$) ; Me 1,36.10^{-6} (12 H); Ph 7,10.10^{-6} (14 H);
11 *b* : F = 120°C, δ $^{31}P = + 35.10^{-6}$; RMN ^{1}H ($CDCl_3$); Me 1,28, 1,36, 1,40, 1,42.10^{-6}; OCHPh 6,45.10^{-6}; J_{POCH} = 6,7 Hz; *o*-phénylène 6,76.10^{-6} (4 H); Ph 7,30.10^{-6} (8 H); 7,85.10^{-6} (2 H); ν_{CO} = 1 690 cm^{-1}.

L'action de l'acide trifluoroacétique sur **7** permet de réobtenir le composé pentacoordiné **11** *a*.

Le spirophosphoranne **12** [(3), (5)] réagit quantitativement avec deux équivalents de pyrocatéchol pour conduire à **14** (l'action d'un équivalent de pyrocatéchol sur **12** conduisant à un mélange 50/50 de **12** et **14**).

14 : F = 158°C; $\delta\ ^{31}P = +\ 86.10^{-6}$; RMN ^{1}H (DMSOd^{6}); $\overset{\oplus}{N}Me_2$ $2,45.10^{-6}$ (6 H); *o*-phénylène, $6,60.10^{-6}$ (8 H);

15 : $\delta\ ^{31}P = +\ 28.10^{-6}$; RMN ^{1}H (C_6D_6); OMe $3,70.10^{-6}$; $J_{POCH} = 14,3$ Hz.

La formation de **14** doit résulter de l'ouverture du cycle oxazaphospholanne par le pyrocatéchol suivie de l'action d'un deuxième équivalent de pyrocatéchol sur **13'** avec élimination de N-méthylaminoéthanol; en effet, nous avons pu vérifier que le pyrocatéchol réagissait en présence de diméthylamine sur le pentaoxyspirophosphoranne **15**.

L'addition d'un équivalent de diméthylamine au composé **16** (^{2}) entraîne un glissement du déplacement chimique du ^{31}P de $+36$ à $+92.10^{-6}$, cette valeur ne pouvant correspondre qu'à la structure **17** *a*, dans laquelle l'atome de phosphore est hexacoordiné, l'équilibre

16 : $\delta^{31}\ P = +\ 36.10^{-6}$ — 17 *a'* : $\delta^{31}\ P = +\ 92.10^{-6}$ — 17 *a*

entre la forme pentacoordinée **17** *a'* et la forme **17** *a* devant être déplacé vers cette dernière. Un léger chauffage permettant d'éliminer l'amine redonne le spirophosphoranne **16**.

L'arrachement de l'hydrogène de la fonction hydroxyle de **16** et **18** par une base forte permet d'obtenir irréversiblement les composés **17** *b* et **19** comportant un atome de phosphore hexacoordiné; les structures **17** *b'* et **19'**, dans lesquelles la charge négative est portée par l'oxygène et dont le déplacement chimique de ^{31}P serait respectivement de $+36$ et de $+28.10^{-6}$, n'ont donc pas un poids conséquent.

16 : R = Me — 17 *b* : $\delta\ ^{31}P = +\ 92.10^{-6}$ — 17 *b'*

18 : R = H — 19 : $\delta\ ^{31}P = +\ 88.10^{-6}$ — 19'

17 *b* a pu être obtenu également par addition de l'anion **21**, résultant de l'arrachement de l'hydrogène mobile du tétraoxyspirophosphoranne à liaison P–H **20**, sur le benzile.

$$\xrightarrow[\text{T.H.F.}]{+\text{NaH}} \qquad \overset{\oplus}{\text{Na}} \xrightarrow{+\text{PhCOCOPh}} \mathbf{17}\,b$$

20 **21** : $\delta\,^{31}P = -146{,}5.10^{-6}$.

(*) Séance du 16 septembre 1974.

(1) D. Bernard et R. Burgada, *Tetrahedron Letters*, 1973, p. 3455.

(2) D. Bernard et R. Burgada, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 433.

(3) D. Bernard, *Thèse de Doctorat d'État*, Paris, 5 avril 1974 (n° d'ordre du C. N. R. S., A O 9610).

(4) (*a*) F. Ramirez, K. Tasaka, N. B. Desai et C. P. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 751; (*b*) F. Ramirez, G. V. Loewengart, E. A. Tsolis et K. Tasaka, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94, 1972, p. 3531; (*c*) F. Ramirez, K. Tasaka et R. Hershberg, *Phosphorus*, 2, 1972, p. 41.

(5) D. Bernard et R. Burgada, *Tetrahedron* (à paraître).

(6) (*a*) D. Hellwinkel et H. J. Wilfinger, *Chem. Ber.*, 103, 1970, p. 1056; (*b*) H. R. Allcock et E. C. Bissel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95, 1973, p. 3154.

(7) B. C. Chang, D. B. Denney, R. L. Powell et D. W. White, *Chem. Comm.*, 1971, p. 1070.

(8) M. Koenig, A. Munoz, D. Houalla et R. Wolf, *Chem. Comm.*, 1974, p. 182.

(9) L. Lopez, M. T. Boisdon et J. Barrans, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 295.

(10) R. Burgada, D. Bernard et C. Laurenco, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 297.

(11) M. Wieber, K. Foroughi et H. Klingl, *Chem. Ber.*, 107, 1974, p. 639.

(12) D. Bernard, C. Laurenco et R. Burgada, *J. Organometal. Chem.*, 47, 1973, p. 113.

Laboratoire de Synthèse organique,
E. R. A. n° 31,
Université Pierre et Marie Curie,
4, *place Jussieu,*
75230 *Paris-Cedex* 05.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Influence de la stéréochimie d'époxydes bi-secondaires α-éthyléniques sur leurs produits de condensation aux amines primaires.* Note (*) de MM. **Jean Sauleau**, **Hervé Bouget** et **Jean Huet**, présentée par M. Henri Normant.

L'action d'amines primaires sur des chlorhydrines bi-secondaires α-éthyléniques conduit à deux types d'amino-alcools, isomères de position, dont les pourcentages relatifs dépendent essentiellement de la stéréochimie de l'oxiranne intermédiaire. Ces amino-alcools possèdent la configuration *thréo* ou *érythro* lorsqu'ils sont préparés à partir des époxydes de géométrie *cis* ou *trans* pure.

I. PRÉPARATION DES CHLORHYDRINES-1.2 α-ÉTHYLÉNIQUES ET DES ÉPOXYDES CORRESPONDANTS. — Ils sont préparés selon la suite réactionnelle suivante [(1), (2)] :

$$R-CHCl-CHO + R'-C(MgBr)=CHR'' \rightarrow R-CHCl-CHOH-C(R')=CHR''$$

$$\rightarrow R-\underset{\diagdown O \diagup}{CH-CH}-C(R')=CHR''$$

L'induction asymétrique, lors de la synthèse magnésienne des chlorhydrines (3), ne peut être estimée aisément qu'après passage stéréospécifique aux époxydes correspondants [(4), (5)] : quelle que soit la nature du magnésien ($R' = H$, $R'' = Me$; $R' = H$, $R'' = H$; $R' = Me$, $R'' = H$) ou celle de R on constate, conformément à la littérature (6), que le diastéréoisomère *érythro* est très favorisé par rapport à l'isomère *thréo.*

Les mélanges d'époxydes *cis* et *trans* : $R-\underset{a\diagdown O \diagup b}{CH-CH}-C(CH_3)=CH_2$ pour lesquels $R = CH_3$ ou C_2H_5 (2) sont séparés par distillation dans une colonne à bande tournante (200 plateaux théoriques). Les configurations relatives des H en position *a* et *b* sont déduites des valeurs des constantes de couplages J_{a-b} (7) (tableau I).

II. CONDENSATIONS D'AMINES ET DES CHLORHYDRINES (OU DES ÉPOXYDES)-BI-SECONDAIRES α-ÉTHYLÉNIQUES. — 1°. La condensation des chlorhydrines **1** et d'amines ($EtNH_2$ ou $\varnothing NH_2$) s'effectue par l'intermédiaire de l'époxyde **2**, à l'exclusion de toute substitution directe de l'halogène : quand on fait réagir l'amine sur chacun des composés **1**, **2** ou **3** de la suite réactionnelle (2) :

$$\underset{\mathbf{1}}{R-\overset{Cl}{\overset{|}{C}H}-\overset{OH}{\overset{|}{C}H}-\underset{R'}{\underset{|}{C}}=CH_2} \xrightarrow{NaOH} \underset{\mathbf{2}}{R-\overset{\diagup O \diagdown}{CH-CH}-\underset{R'}{\underset{|}{C}}=CH_2} \underset{NaOH}{\overset{HCl}{\rightleftarrows}} \underset{\mathbf{3}}{R-\overset{OH}{\overset{|}{C}H}-\overset{Cl}{\overset{|}{C}H}-\underset{R'}{\underset{|}{C}}=CH_2}$$

on obtient le même mélange d'amino-alcools. (L'addition de HCl à l'oxiranne **2** conduit de manière stéréospécifique à la chlorhydrine **3** car la *trans* élimination **3** → **2** fournit un époxyde de même géométrie que celui issu de **1**).

TABLEAU I

Constantes physiques et données RMN des époxydes

(δ : $.10^{-6}$/TMS, J : Hz, solution CCl_4) :

	R	n_D^{22}	$É_{760}$	δH_a	δH_b	J_{a-b}
cis............	CH_3	1,4202	103	3,20	3,04	4,6
trans..........	CH_3	1,4250	104-105	2,90	2,82	2,2
cis............	C_2H_5	1,4254	121	3,25	2,88	4,4
trans..........	C_2H_5	1,4285	124	2,86	2,64	1,8

Nekhorosheva [8] a décrit sommairement l'addition de nucléophiles à

$$CH_3-\underset{\diagdown O \diagup}{CH-CH}-CH=CH_2$$

sans mentionner l'importance de sa stéréochimie sur le résultat de la réaction.

2° L'application des modes opératoires déjà décrits [1] aux condensations d'amines primaires aux époxydes diastéréoisomères purs conduit à des mélanges d'amino-alcools, isomères de position (A) et (B).

$$R-\overset{\diagup O \diagdown}{CH-CH}-\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}=CH_2+Z-NH_2 \rightarrow \left\{ \begin{array}{l} R-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-\underset{\underset{NHZ}{|}}{CH}-\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}=CH_2 \quad (A) \\ + \\ R-\underset{\underset{NHZ}{|}}{CH}-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}=CH_2 \quad (B). \end{array} \right.$$

Les pourcentages relatifs de ces isomères (A) et (B) peuvent être déterminés en RMN lorsque Z = alcoyle. Par contre, si Z = $\varnothing$, il est nécessaire d'isoler, par chromatographie sur plaque, quelques échantillons de chaque type d'amino-alcools (A) ou (B). Leur structure est établie en spectrographie de masse car, la seule considération des déplacements chimiques des $>CH$ liés aux hétéroatomes, ne permet pas, *a priori*, l'attribution certaine des structures (A) ou (B).

Le tableau II indique les rendements totaux des condensations, les pourcentages relatifs des isomères (A) et (B) en fonction de l'amine, du substituant R et de la géométrie de l'époxyde. On précise aussi les données RMN relatives aux systèmes $-\underline{C}HOH-C\underline{H}(NHZ)-$ des isomères (A) et (B). Deux solvants sont utilisés (C_6D_6, CCl_4), on indique celui qui permet la meilleure interprétation du spectre ($\delta.10^{-6}$/TMS) après addition de D_2O.

Dans 3 cas, il a été possible d'obtenir directement l'isomère (A) pur :

$C_2H_5-CHOH-CH(NH\,\Phi)-C(CH_3)=CH_2$, $É_{0,1}=105°$, $n_D^{22}=1,5466$;

$CH_3-CHOH-CH(NH\,\Phi)-C(CH_3)=CH_2$, $É_{0,1}=100°$, $n_D^{21,5}=1,5537$;

$C_2H_5-CHOH-CH(NH-CH_2\,\Phi)-C(CH_3)=CH_2$, $É_{0,1}=102°$ $n_D^{22}=1,5221$.

TABLEAU II

A : $R—\overset{b}{C}H(OH)—\overset{a}{C}H(N<)—C(CH_3)=CH_2$

B : $R—\overset{b}{C}H(N<)—\overset{a}{C}H(OH)—C(CH^3)=CH_2$

R	geom épox.	Z	Rdt % glob.	(A) % rel.	(B) % rel.	RMN solv.	A: δ CHOH	A: δ CH—N<	A: J_{a-b}	B: δ CHOH	B: δ CH—N<	B: J_{a-b}
Et.	*cis*	Me	91	46	54	C_6D_6	3,48	2,75	9,0	3,92	2,32	7,6
Me.	*cis*	Me	91	28	72	CCl_4	3,51	2,53	8,8	3,60	2,39	8,4
Et.	*cis*	Φ	60	78	22	C_6D_6	3,37	3,54	4,4	3,80	3,24	6,0
Me.	*cis*	Φ	80	65	35	CCl_4	3,64	3,40	6,2	3,72	3,36	6,0
Et.	*trans*	Me	90	90	10	CCl_4	3,46	2,76	4,4	3,96	≃ 2,20	4,5
Me.	*trans*	Me	95	90	10	CCl_4	3,78	2,76	4,1	3,95	2,50	4,2
Et.	*trans*	Φ	80	100	0	C_6D_6	3,38	3,62	5,2	–	–	–
Me.	*trans*	Φ	90	100	0	C_6D_6	3,83	3,62	4,8	–	–	–
Et.	*trans*	Φ CH_2	80	≃ 100	≃ 0	CCl_4	3,44	2,91	4,6	–	–	–
Me.	*trans*	Φ CH_2	95	> 95	< 5	CCl_4	3,70	2,90	4,0	4,0	2,74	4,2
Me.	*trans*	*t*-Bu	92	80	20	CCl_4	3,50	3,04	5,2	3,72	2,80	5,0

Pour $CH_3-CHOH-CH(NH-CH_2\,\Phi)-C(CH_3)=CH_2$, la séparation est facilitée par la cristallisation de l'isomère (A) dans le mélange brut (F = 56°).

Le tableau II reflète l'importance de la géométrie de l'époxyde sur les pourcentages relatifs des deux amino-alcools (A) et (B) :

– Les époxydes *trans* conduisent principalement aux amino-alcools de type (A).

– Avec les époxydes *cis*, l'amino-alcool (B) est d'autant plus favorisé que l'amine est plus basique et que le reste R est moins encombrant.

Quant à la stéréochimie de cette réaction, il est difficile de l'étudier en RMN sur les mélanges d'amino-alcools eux-mêmes. On l'atteint indirectement par transformation stéréospécifique : le passage de (A)+(B) à une vinyl-aziridine par la *trans*-élimination décrite par Okada ([9]). On constate alors ([10]) que les composés obtenus possèdent la même géométrie que les époxydes de départ. L'attaque nucléophile des amines sur ces époxydes s'effectue donc avec inversion de la configuration d'un des carbones : les époxydes *cis* conduisent aux amino-alcools (A) et (B) *thréo*, les époxydes *trans* fournissent les diastéréoisomères *érythro*.

Enfin, il faut noter que dans les condensations d'amines primaires et de ces époxydes bi-secondaires, aucun produit d'attaque nucléophile sur le C éthylénique β n'est mis en évidence, contrairement à ce que l'on a indiqué ([11]) à propos des oxirannes primaires-tertiaires α-éthyléniques.

(*) Séance du 16 septembre 1974.

(1) J. Huet, H. Bouget, et J. Sauleau, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 430.
(2) J. Sauleau, H. Bouget et J. Huet, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 830.
(3) J. W. Cornforth, R. H. Cornforth et K. K. Mathew, *J. Chem. Soc.*, 1959, p. 112.
(4) *Organic Syntheses*, Collective, I, 1951, p. 233.
(5) S. Winstein, et R. B. Henderson, *Heterocyclic Compounds Elderfield*, J. Wiley, New York, 1950, p. 11-13.
(6) M. Cherest, H. Felkin et N. Prudent, *Tetrahedron Letters*, 1968, p. 2199.
(7) (*a*) J. C. Paladini et J. Chuche, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1974, p. 187 et références citées; (*b*) J. Grimaldi et M. Bertrand, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 957 et références citées.
(8) E. V. Nekhorosheva et V. M. Al'bitskaya, In *Chem. Abstr.* 71, 1969, 70 413 b.
(9) I. Okada, K. Ichimura et R. Sudo, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 43, 1970, p. 1185.
(10) A. Sauleau, J. Sauleau, H. Bouget et J. Huet, *Comptes rendus*, 279, série C, 1974, p. 473.
(11) J. Sauleau, H. Bouget et J. Huet, *Comptes rendus*, 279, série C, 1974, p. 217.

Laboratoire de Chimie pharmaceutique,
U. E. R. du Médicament,
avenue du Professeur-Léon-Bernard,
35043 *Rennes-Cedex.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE MACROMOLÉCULAIRE. — *Émulsions eau-huile préparées à l'aide de copolymères séquencés poly (styrène-b-oxyde d'éthylène). Influence de la structure du copolymère.* Note (*) de MM. **Jacques Nervo**, **Salvatore Marti** et **Gérard Riess**, présentée par M. Georges Champetier.

On a étudié des émulsions eau-huile préparées à l'aide de copolymères poly (styrène-*b*-oxyde d'éthylène) bi- et triséquencés de même masse moléculaire et de même composition. L'influence de la structure du copolymère sur la stabilité, la viscosité et l'inversion de phase des émulsions a été étudiée. Les différences observées pour les deux types de copolymères sont à mettre en relation avec la différence de conformation qui existe pour ces copolymères à l'interface eau-huile.

Nous avons montré dans des études antérieures [(1), (2)] le rôle émulsifiant de copolymères biséquencés poly (styrène-*b*-oxyde d'éthylène) Cop PS-POE pour le système eau-toluène.

Les émulsions ainsi réalisées à l'aide de ces émulsifiants non ioniques ont été étudiées du point de vue viscosité et stabilité (1). Par ailleurs il est apparu que le point d'inversion de phase peut être déplacé en fonction de la concentration en copolymères (Cop) (2). De plus l'on favorise les émulsions à phase continue toluène ou eau selon que la teneur du Cop est plus élevée en polystyrène ou en polyoxyéthylène.

Nous nous proposons dans la présente communication d'étudier la stabilité et l'inversion de phase d'émulsions obtenues à l'aide de Cop biséquencés PS-POE et triséquencés POE-PS-POE. Nous étudions plus particulièrement l'influence de la structure de Cop de composition et de masse moléculaire semblables.

I. PARTIE EXPÉRIMENTALE. — 1. *Préparation et caractéristiques des copolymères.* — Les Cop PS-POE sont préparés par voie anionique selon les méthodes désormais bien connues [(3), (4), (5)]. Ils sont purifiés et caractérisés comme décrit précédemment [(1), (2)].

Le tableau I donne les caractéristiques des Cop étudiés.

TABLEAU I

Copolymère	$\overline{M}_n$ séquence PS	Fraction molaire PS	$\overline{M}_n$ copolymère
Cop 3 biséquencé........	28 600	45	39 000
Cop 14 triséquencé.......	22 000	41	38 000

Le Cop 3 et le Cop 14 donnent jusqu'à des concentrations d'au moins 3 % des solutions limpides dans le toluène. Dans l'eau par contre le Cop 3 est insoluble et le Cop 14 conduit à des solutions micellaires.

2. *Préparation des émulsions et techniques d'étude.* — Nous avons montré (2) qu'il était préférable de procéder au gonflement du Cop dans son meilleur solvant, puis à l'homogénéisation du mélange eau (eau permutée additionnée de KCl N/1000 en vue des mesures

de conductivité)-toluène-copolymère à l'aide d'un mixer de type Brookfield pendant 3 mn. Il est important de se conformer à ce mode de préparation afin d'obtenir des mesures dont la reproductibilité soit satisfaisante.

La résistivité des émulsions est déterminée à 25°C à l'aide d'un pont de conductimétrie suivant la technique décrite précédemment ([2]).

Les viscosités absolues ont été déterminées à 25°C dans un rhéomètre du type Epprecht. Les émulsions réalisées à l'aide du Cop 3 ont montré un comportement newtonien pour

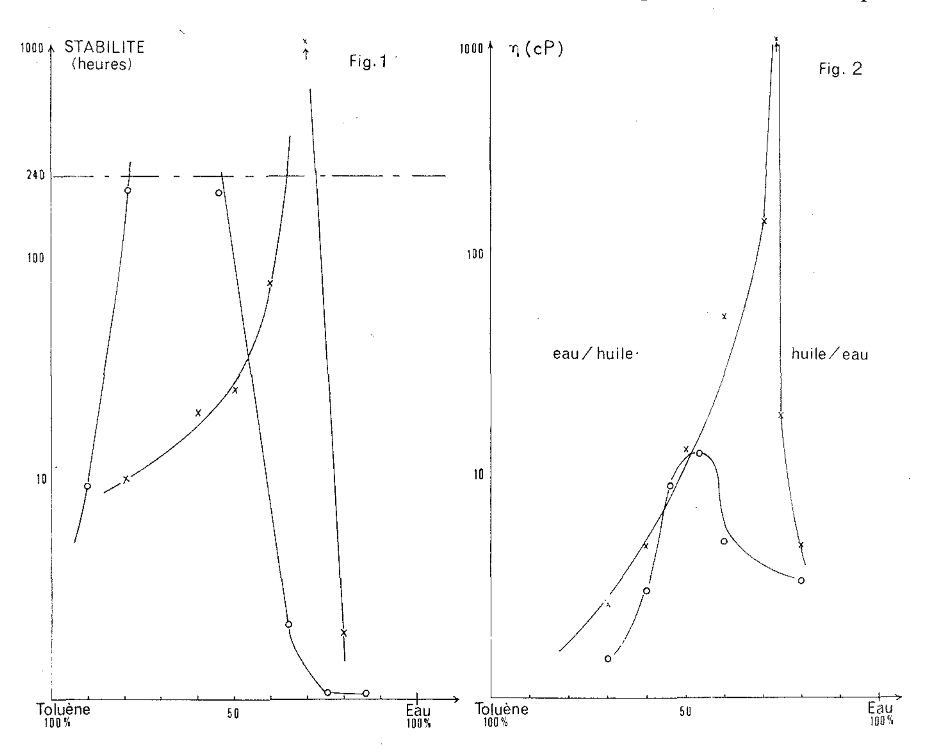


Fig. 1. — Stabilité en heures (échelle logarithmique) en fonction du rapport de phases eau/toluène, concentration du copolymère par rapport au volume total : 2 %;

○ Cop 3, × Cop 14.

Fig. 2. — Viscosité des émulsions en fonction du rapport de phases eau/toluène, concentration du copolymère par rapport au volume total : 1 %.

○ Cop 3, × Cop 14.

des gradients de vitesse allant de 28 à 1 760 sec^{-1}. Les émulsions eau dans huile réalisées à l'aide du Cop 14 ont un comportement pseudo plastique dans un domaine proche de l'inversion de phase.

II. Résultats. Discussion. — 1. *Stabilité*. — Par définition une émulsion sera désignée comme stable si au moins 90 % du volume total reste émulsifié au bout de 240 h. Les points représentés sur la figure 1 déterminent le temps au bout duquel 9/10 du volume total reste émulsifié.

Conformément aux mesures viscosimétriques la stabilité est maximale dans un domaine proche de l'inversion de phase. On observe que l'on obtient un domaine d'émulsions stables plus large pour le Cop 3.

Ce phénomène se traduit également pour ce Cop par un étalement du maximum de viscosité (*fig.* 2) alors que l'on a une chute brusque de cette viscosité au delà du point d'inversion pour le Cop 14. Ceci peut s'expliquer par le fait que le Cop biséquencé stabilise de la même façon une émulsion eau/huile et huile/eau, tandis que pour le Cop tri-

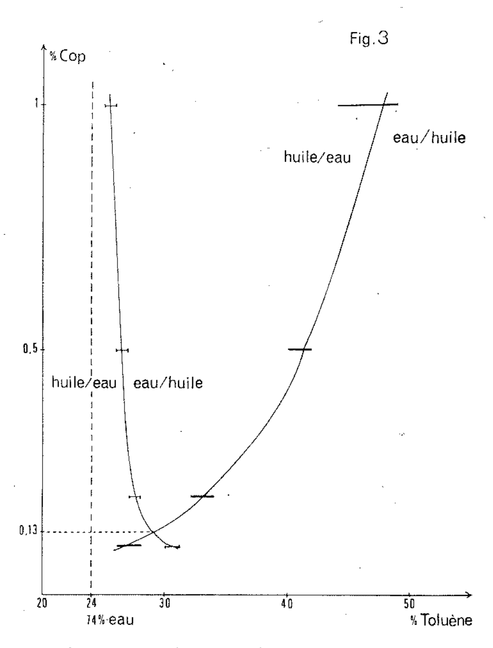


Fig. 3. — Domaines « eau phase continue » et « toluène phase continue » en fonction de la concentration en copolymère.
|——| Cop 14, ——— Cop 3.

séquencé, la conformation des séquences PS et POE à l'interface eau-toluène n'est certainement pas la même, suivant que la séquence centrale PS se trouve dans la phase continue ou dans la phase dispersée.

2. *Inversion de phase.* — 2.1. *Influence de la structure.* — Les mesures de viscosité et de conductimétrie font apparaître dans le tableau II une nette variation des points d'inversion de phase avec la structure du Cop.

TABLEAU II

Cop	Inversion de phase % toluène			Viscosité à l'inversion (P)
	Viscosimétrie	Conductimétrie	Moyenne	
3.........	44-48	50-54	49	0,13
14.........	25-26	25-26	25,5	~ 10

Concentration du copolymère par rapport au volume total : 1 %.

En effet l'on atteint avec le copolymère triséquencé pratiquement la limite de 74 % d'eau dispersable indiquée par Ostwald ([6]), alors que l'on se situe aux environs de 48-54 % d'eau dispersée dans le toluène pour le copolymère biséquencé. Remarquons par ailleurs que les viscosités d'émulsions huile/eau stabilisées par le Cop 14 décroissent beaucoup plus rapidement que celles des émulsions stabilisées par le Cop 3 et inversement pour les émulsions eau/huile.

Ces différences sont dues sans aucun doute au mode de stabilisation de l'interface eau-toluène propre à chacun des Cop bi et triséquencé.

Par ailleurs, conformément à la littérature ([7]), nous avons observé pour les Cop biséquencés une corrélation directe entre la viscosité et le volume de phase dispersée ([2]). Un phénomène similaire est observé pour les Cop triséquencés, cependant à même volume de phase dispersée on a généralement une viscosité plus importante que pour les Cop biséquencés, ce qui semble confirmer la différence de structure à l'interface des deux types d'émulsions.

2.2. *Influence de la concentration.* — Comme nous l'avons déjà indiqué, il est possible de déplacer l'inversion de phase en fonction de la concentration en Cop ([2]). On observe ainsi qu'une augmentation de la concentration en Cop 3 permet de disperser une quantité croissante de toluène dans l'eau, mais la limite de 74 % n'est pas atteinte. Elle n'est atteinte qu'avec des Cop plus riches en POE ([2]).

Au contraire, une augmentation de la concentration en Cop 14 permet de disperser une quantité d'eau croissante qui tend vers la limite de 74 %.

En conclusion, on constate des différences de comportement importantes entre un Cop biséquencé et un Cop triséquencé, ayant par ailleurs même masse moléculaire et même composition. La structure du Cop joue par conséquent un rôle primordial sur les propriétés des émulsions et ces observations peuvent certainement être mises en relation avec les différences de conformation de copolymères bi et triséquencés à l'interface eau-huile.

Ce travail a pu être réalisé grâce à l'appui matériel de la DGRST. Par ailleurs, MM. Periard et Rogez ont apporté leur aide au cours de la synthèse et la caractérisation des copolymères.

(*) Séance du 23 Septembre 1974.

(1) S. Marti, J. Nervo, J. Periard et G. Riess, *Kolloid Z. u. Z. Polymere* (à paraître).
(2) S. Marti, J. Nervo et G. Riess, *Kolloid Z. u. Z. Polymere* (à paraître).
(3) D. Richards et M. Szwarc, *Trans. Faraday Soc.*, 55, 1959. p. 1644.
(4) G. Finaz, P. Rempp et J. Parrod, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 262.
(5) J. J. O'Malley, R. G. Crystal et P. F. Erhardt, *Block Polymer*, S. L. Aggarwal, Plenum Press, 1970, p. 163.
(6) W. Ostwald, *Kolloid Z.*, 6, 1910, p. 103 et 7, 1910, p. 46.
(7) P. Sherman, *J. Colloid Sci.*, 9, 1954, p. 63.

Laboratoire de Chimie macromoléculaire, Plastiques,
École Supérieure de Chimie de Mulhouse,
3, *rue Werner,*
68093 *Mulhouse-Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Obtention et propriétés de quelques tungstoarséniates* (III). Note (*) de Mlle **Michèle Leyrie**, Mme **Jeanne Martin-Frère** et M. **Gilbert Hervé**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les conditions d'obtention et les caractéristiques essentielles des composés de composition $As_2^{III}W_{21}$, $As_2^{III}W_{20}$, $As_4^{III}W_{40}$ et $As^{III}W_{18}$ sont indiquées.

L'étude de la formation d'hétéropolyanions entre les éléments P, As, Sb et Bi à l'état d'oxydation III et le tungstène, abordée par Gibbs (1) puis Rosenheim (2) a été reprise récemment par différents auteurs : l'existence de composés correspondant aux compositions $Sb^{III}W_{11}$ (ou Bi^{III}), $Sb^{III}W_{12}$ réduit (ou Bi^{III}) et $\simeq (Sb^{III}W_{2,5})_n$ fut établie [(3), (4), (5)] ainsi que celle de $As_2^{III}W_{19}$ (6). De plus, l'obtention des polyanions $As^{III}W_9$ (ou Sb^{III}), établie par Rosenheim (2), a été confirmée (6).

La présente Note rapporte sommairement les propriétés de quelques nouveaux hétéropolyanions obtenus avec le système As^{III}-W. Le degré de polymérisation des différentes espèces a été déterminé par ultracentrifugation.

21-TUNGSTO-2-ARSÉNIATE (III). — Ce composé s'obtient à l'ébullition en milieu fortement acide à partir de tungstate et d'anhydride arsénieux. L'acide, jaune, est extractible à l'éther et peut être obtenu cristallisé. Les sels de potassium, ammonium ou césium peuvent être cristallisés. L'analyse donne un rapport W/As $\simeq$ 10,5; le degré de polymérisation indique deux As^{III} par mole; le titrage protométrique de l'acide par HO^- et le dosage des alcalins indiquent une charge 6^- par ion, ce qui conduit à la formule $(As_2^{III}W_{21}O_{69})^{6-}$.

Les solutions aqueuses sont stables en milieu acide (pH < 1). Cette stabilité est fortement influencée par la présence d'un sel de fond. Le spectre ultraviolet présente un maximum à 265 nm. En milieu aqueux, les polarogrammes ne sont pas caractéristiques; par contre, dans des milieux eau-alcool-HCl 0,5 F, ils présentent deux vagues de 2 F par mole, de $E_{1/2}$ égaux à $-0{,}42$ et $-0{,}57$ V/ECS.

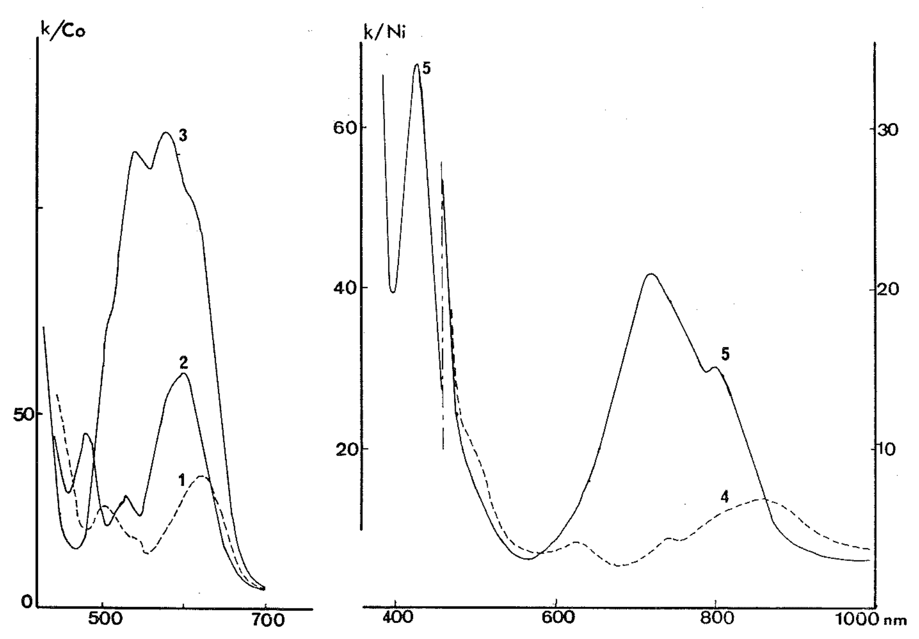
La courbe de titrage protométrique instantanée de l'acide présente un point d'équivalence correspondant à la formation de l'ion neutre. Celui-ci n'étant pas stable à ce pH, la courbe à l'équilibre présente un seul point d'équivalence pour environ 11 $HO^-/As_2^{III}W_{21}$ correspondant à la formation d'un nouvel hétéropolyanion.

COMPOSÉS DU TYPE 20-TUNGSTO-2-ARSÉNIATE (III). — Le nouveau composé signalé ci-dessus peut être obtenu vers pH 3 par hydrolyse basique de $As_2^{III}W_{21}$ ou par acidification de $As^{III}W_9$ en présence de tungstate et isolé sous forme de sel de potassium. Son analyse (W/As $\simeq$ 10 et K/As $\simeq$ 5) donne une formule analytique $(As^{III}W_{10}O_{34})_n^{5n-}$. Les mesures d'ultracentrifugation indiquent la présence en solution de l'espèce dimère $As_2^{III}W_{20}$ dont le polarogramme en tampon formiate de pH 3,5 présente deux vagues de $E_{1/2}$ égaux à $-0{,}67$ et $-0{,}82$ V/ECS.

L'action des ions métalliques bivalents M^{II} = Mn, Co, Ni, Cu et Zn sur la solution de $As_2^{III}W_{20}$ a pour terme des composés isolables sous forme de sels de potassium. Leur analyse donne des rapports W/As $\simeq$ 10, M^{II}/As $\simeq$ 1/2, K/As $\simeq$ 4; le degré de polymérisation étant de deux, leur formule est $(As_2^{III}W_{20}O_{68}M^{II}\text{-}OH_2)^{8-}$. Les spectres des composés de Co et Ni sont donnés. Le polarogramme de ces composés peut être obtenu en tampon formiate de pH 3,5 en présence d'un excès de M^{II} : indépendant de la nature du

métal, il présente trois vagues de $E_{1/2}$ égaux à $-0,55$, $-0,65$ et $-0,85$ V/ECS. L'action des ions M^{2+}_{aq} sur la solution de $As^{III}_2W_{20}$ est en fait complexe. En effet, le spectre du mélange indique une réaction instantanée entre les deux espèces (solution initiale rose avec Co par exemple); il évolue ensuite lentement vers celui de $As^{III}_2W_{20}M^{II}$ (solution verte avec Co).

Les composés $As^{III}_2W_{20}M^{II}$ (sauf apparamment celui de Cu) peuvent être également obtenus par acidification des ions $As^{III}_2W_{18}M^{II}_3$ (6). En effet, la courbe de titrage par H_3O^+ à l'équilibre présente deux points d'équivalence correspondant respectivement aux



Spectres visibles de 1 : $As_2W_{20}Co$; 2 : $As_4W_{40}Co_2$; 3 : $As_4W_{40}Co_2(HCO_3)_2$; 4 : $As_2W_{20}Ni$; 5 : $As_4W_{40}Ni_2$ (deux échelles).

formations de $As^{III}_2W_{19}M^{II}_2$ (6) et de $As^{III}_2W_{20}M^{II}$. La courbe est différente pour $As^{III}_2W_{18}Cu^{II}_3$. Ce composé présente d'ailleurs la particularité de réagir avec l'ion Cu^{2+} à concurrence de 2 Cu/mole pour former un composé brun, peut-être du type $As^{III}_2W_{18}Cu^{II}_5$. Les complexes analogues $Sb^{III}_2W_{18}Cu^{II}_3$ et $Bi^{III}_2W_{18}Cu^{II}_3$ dont nous avions indiqué la formation comme terme de l'évolution en solution des espèces instables $Sb^{III}W_{11}Cu^{II}$ et $Bi^{III}W_{11}Cu^{II}$ (7) présentent la même propriété. A la suite de cette observation, nous avions réalisé la synthèse des composés du type $X^{III}_2W_{18}M^{II}_3$. Sans insister sur les propriétés de ces produits signalés depuis par d'autres auteurs (6), nous indiquerons seulement que leur stabilité diminue de As^{III} à Bi^{III} et que le composé de Ni (le moins stable) ne peut être obtenu qu'avec As^{III}. Par contre, l'utilisation de plusieurs métaux (par exemple $Sb^{III}_2W_{18}Ni_xZn_{3-x}$) permet d'incorporer Ni^{II} dans la structure.

40-TUNGSTO-4-ARSÉNIATE (III). — Ce produit est formé par synthèse vers pH 3 dans les proportions stœchiométriques et le sel de sodium, isolé vers pH 6, cristallise en aiguilles incolores. Les analyses (W/As $\simeq$ 10, Na/As $\simeq$ 7) et le degré de polymérisation (4 As/mole) conduisent à la formule $(As^{III}_4W_{40}O_{140})^{28-}$. La courbe de titrage par H_3O^+ présente un

point d'équivalence (pH $\simeq$ 3,5) montrant 4 acidités faibles par mole. Le sel neutre n'a qu'une stabilité relative; son évolution est suffisamment lente pour permettre d'en effectuer une ultracentrifugation. Le polarogramme en tampon tris de pH 8 présente deux vagues cathodiques de $E_{1/2}$ égaux à $-1{,}05$ et $-1{,}16$ V/ECS.

Ce composé se comporte comme un coordinat polydentate des métaux de transition. Le titrage spectrophotométrique par M^{II} montre la formation d'un composé contenant deux moles de métal par mole d'hétéropolyanion. Les sels de potassium ont été isolés. Les analyses (W/As $\simeq$ 10, M^{II}/As $\simeq$ 1/2, K/As $\simeq$ 6) et le degré de polymérisation (4 As/mole) conduisent à la formule $(As_4^{III}W_{40}O_{140}M_2^{II}(OH_2)_x)^{24-}$. L'action des métaux est instantanée et les dérivés métalliques sont stables alors que $As_4^{III}W_{40}$ est métastable. Ces observations, ainsi que l'analogie des spectres infrarouges de $As_4^{III}W_{40}M_2^{II}$ et de $As_4^{III}W_{40}$ permettent d'envisager une structure lacunaire pour ce dernier.

Certains coordinats tels que HCO_3^-, CH_3COO^-... etc. peuvent substituer les molécules d'eau liées à M^{II}. L'action de ce type de coordinats est particulière aux complexes $As_4^{III}W_{40}M_2^{II}$. Pour Co^{II}, le complexe bicarbonato a été isolé sous forme de sel de sodium et de potassium. Il se décompose en solution mais un excès de HCO_3^- le stabilise. La variation importante de spectre qui accompagne la substitution (voir *fig.*) permet l'étude de l'équilibre. Les spectres tracés pour des concentrations variables de HCO_3^- passant par un point isobestique à 490 nm montrent qu'il n'existe que deux espèces absorbantes en solution. Il y a fixation d'un ion HCO_3^- par cobalt : le complexe s'écrit : $[As_4^{III}W_{40}O_{140}Co_2^{II}(HCO_3)_2]^{26-}$. La constante d'équilibre est $K = 420\ M^{-2}$. L'étude de l'influence de la nature du métal M^{II} et de celle du coordinat sur la stabilité et les spectres des complexes formés est en cours.

18-TUNGSTOARSÉNIATE (III). — La courbe de titrage spectrophotométrique à 400 nm de solutions de tungstate par As^{III}, à pH $\simeq$ 4, présente un maximum aigu pour environ 22 W/As qui ne peut correspondre à la formation d'aucun hétéropolyanion déjà signalé [Sb^{III} présente le même comportement ([7])]. L'abscisse de ce maximum n'a pas de signification précise car il y a formation concurrente de métatungstate. Nous avons préparé les sels de sodium, potassium, ammonium d'un composé riche en tungstène. Les analyses (W/As $\simeq$ 18 et K/As $\simeq$ 7) correspondent à la formule $(As^{III}W_{18}O_{59})^{7-}$. La masse molaire voisine de 4 500 (déterminée par ultracentrifugation) est en accord avec la formule précédente. Les solutions aqueuses sont stables à pH < 4. Le polarogramme en tampon formiate de pH 3,5 présente quatre vagues cathodiques de $E_{1/2}$ égaux à $-0{,}25$, $-0{,}37$, $-0{,}60$ et $-0{,}78$ V/ECS correspondant à des étapes de réduction de 1, 1, 2 et 2 F par mole respectivement.

Une étude a été menée pour rechercher des composés riches en arsenic. Plusieurs composés ont été obtenus (correspondant par exemple aux rapports W/As = 4, et 4,7). Une prochaine publication décrira sommairement leurs caractéristiques.

(*) Séance du 16 septembre 1974.

(1) W. GIBBS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 7, 1885, p. 317.
(2) A. ROSENHEIM et A. WOLFF, *Z. Anorg. allgem. Chem.*, 64, 1930, p. 193.
(3) P. SOUCHAY, M. LERAY et G. HERVÉ, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 1337.
(4) M. MICHELON et G. HERVÉ, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 211.
(5) M. MICHELON, R. MASSART et G. HERVÉ, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1117.
(6) C. TOURNE, A. REVEL, G. TOURNE et M. VENDRELL, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 643.
(7) M. MICHELON, *Thèse de Doctorat* 3e cycle, Paris, juillet 1972.

Laboratoire de Chimie IV,
associé au C. N. R. S. n° 146,
8, *rue Cuvier,*
75005 *Paris.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Bronzes de tungstène-antimoine.* Note (*) de MM. **Michel Parmentier**, **Alain Courtois** et **Charles Gleitzer**, présentée par M. Georges Chaudron.

Par action de l'antimoine sur WO_3 à 900°C, une série de bronzes de tungstène-antimoine est mise en évidence. En particulier, deux phases sont bien caractérisées : $Sb_{0,07}WO_3$ bleu, cubique de type perovskite; $Sb_{0,15}WO_3$, violet, orthorhombique, à conductivité métallique.

Les bronzes oxygénés de tungstène $M_x WO_3$, dans lesquels M est un élément trivalent, sont peu nombreux jusqu'ici : W. Ostertag a préparé la série $Ln_x WO_3$ (1); M. Pouchard et coll. ont obtenu des phases $Al_x WO_3$ (2); enfin, B. Broyde a signalé les bronzes $La_x WO_3$ et $Y_x WO_3$ (3). L'indium, par contre, lorsqu'il est inséré dans WO_3, est en fait monovalent (4).

Dans le cadre d'une étude des systèmes Sb-M-O et Bi-M-O (M = Mo ou W) l'action de Sb sur WO_3 à 900°C a révélé l'existence de phases nouvelles ayant les caractéristiques physico-chimiques des bronzes de tungstène : quand le rapport initial Sb/W augmente progressivement on observe successivement :

– Une déformation régulière de la maille de WO_3;
– Une phase $Sb_{0,07}WO_3$, de couleur bleu-foncé;
– Une phase $Sb_{0,15}WO_3$, de teinte violette.

1. PHASE $Sb_{0,07}WO_3$. — Elle cristallise en aiguilles, dans le système cubique type perovskite, avec a = 3,830 Å. Le tableau I donne les distances réticulaires et intensités de diffraction des rayons X. La densité mesurée (7,17 ± 0,005) conduit à un motif par maille.

TABLEAU I

h k l	$d_{(obs)}$	d_{calc}	I/I_0 (obs)	I/I_0 (calc)
1 0 0	3,825	3,830	100	100
1 1 0	2,708	2,708	78	65
1 1 1	2,211	2,211	18	13
2 0 0	1,915	1,915	33	25
2 1 0	1,713	1,713	64	45
2 1 1	1,563	1,563	37	30
2 2 0	1,355	1,354	17	16
2 2 1 / 3 0 0	1,277	1,277	27	22
3 1 0	1,211	1,211	11	14

Ce composé semble être un semi-conducteur avec une énergie d'activation cependant faible de 0,032 eV.

2. PHASE $Sb_{0,15}WO_3$. — Des monocristaux sont obtenus par transport. Leur étude sur chambre de Weissenberg conduit à une maille orthorhombique avec a = 14,80

$b = 20{,}37$, $c = 15{,}15$ Å, groupe d'espace I *b a m* ou I *b a* 2. La densité mesurée (7,33 ± 0,005) correspond à 80 motifs par maille (densité calculée 7,26). Le tableau II donne les distances réticulaires et intensités.

TABLEAU II

h k l	d_{obs}	d_{calc}	I/I_0 (obs)
2 0 0...........	7,38	7,39	2
2 2 0...........	5,98	5,99	2
0 4 0...........	5,10	5,09	5
0 0 4...........	3,79	3,79	100
4 0 0...........	3,70	3,70	5
4 2 0...........	3,48	3,48	20
2 0 4...........	3,40	3,38	30
4 4 0...........	3,00	2,99	40
4 0 4...........	2,648	2,646	5
4 2 4...........	2,564	2,561	10
0 8 0...........	2,535	2,546	15
4 6 0...........	2,506	2,501	2
4 4 4...........	2,352	2,348	20
6 4 0...........	2,220	2,220	2
0 8 4...........	2,102	2,112	2
4 8 0...........	2,091	2,097	5
0 0 8...........	1,895	1,894	10
8 0 0...........	1,854	1,850	5
4 8 4...........	1,838	1,835	2

Cette phase comporte une conductivité électrique du type métallique, en accord avec une susceptibilité magnétique du type paramagnétique indépendant de la température.

3. CONCLUSIONS. — L'existence de bronzes oxygénés de tungstène-antimoine n'est pas surprenante si l'on note que des bronzes de tungstène ont déjà été préparés avec l'étain comme élément d'insertion ([5]). Néanmoins, étant donné le caractère peu électropositif de l'antimoine, il est important de montrer que cet élément est bien en insertion plutôt que substitué au tungstène ([6]).

Dans le premier cas, Sb serait au degré d'oxydation III, dans le second, il serait au degré V comme Nb ou Ta par exemple dans des phases similaires ([7]).

Or du point de vue chimique, il est peu probable que Sb soit au degré V pour 2 raisons :

— La phase $Sb_{0,15}WO_3$ est stable en présence de Sb élémentaire (il faudrait donc invoquer une dismutation de Sb^{III}, opération inhabituelle avec cet élément);

— Inversement, Sb^{III} est stable en présence de W^{VI}, comme le montre l'existence de tugnstates d'antimoine ([8]).

D'autre part, dans le cas de $Sb_{0,07}WO_3$, dont la maille est simple et connue avec précision, la densité mesurée est en très bon accord avec la formulation $Sb_{0,07}WO_3$ alors que la substitution selon $Sb_{0,07}W_{0,93}O_{2,79}$ donnerait une densité plus faible d'environ 7 %, différence très supérieure aux erreurs de mesure. Néanmoins, une coïncidence pourrait se produire au cas où les lacunes d'oxygène seraient condensées dans des défauts de Wadsley [([6]), ([9])]. Une étude par spectrométrie Mössbauer de l'antimoine est donc envisagée.

Entre temps, nous admettons comme le plus vraisemblable le cas de l'insertion selon $Sb_x WO_3$, et, d'ailleurs, l'ensemble des propriétés est compatible avec les caractères attendus de ces nouveaux bronzes de tungstène.

(*) Séance du 16 septembre 1974.

(1) W. Ostertag, *Inorg. Chem.*, 5, 1966, p. 758.
(2) M. Pouchard, F. Berdoulay et D. Vandeven, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1066; D. Vandeven, J. Galy, M. Pouchard et P. Hagenmuller, *Mat. Res. Bull.*, 2, 1967, p. 809.
(3) B. Broyde, *Inorg. Chem.*, 6, 1967, p. 1588.
(4) P. Hagenmuller, *Comprehensive inorganic chemistry*, 4, p. 541, Pergamon, 1973.
(5) T. E. Gier, D. C. Pease, A. W. Sleight et T. A. Bither, *Inorg. Chem.*, 7, 1968, p. 1646.
(6) P. Hagenmuller, Communication personnelle.
(7) P. Gado et A. Magneli, *Mat. Res. Bull.*, 1, 1966, p. 33.
(8) M. Parmentier, A. Courtois et C. Gleitzer, Travaux en cours.
(9) J. P. Doumerc, *Thèse*, Bordeaux, 1972.

M. P. et C. G. :
Laboratoire de Chimie du Solide associé au C. N. R. S. n° 158,
Service de Chimie minérale A,
Université de Nancy I,
Case officielle n° 140,
54037 *Nancy-Cedex ;*

A. C. :
Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie,
Équipe associée au C. N. R. S. n° 162,
Université de Nancy I,
Case officielle n° 140
54037 *Nancy-Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Résonance paramagnétique électronique du cyclooctatétraényle, indényle-titane* (III). Note (*) de MM. **René Hubin** et **Jean Goffart** [1], présentée par M. Georges Chaudron.

Le spectre RPE du cyclooctatétraényle, indényle-titane (III), pur et en solution dans le tétrahydrofuranne, a été enregistré à 77 et 300 K. Sa comparaison avec le spectre RPE du cyclooctatétraényle, cyclopentadiényle-titane (III), dont la structure est connue, permet de proposer une structure de type « sandwich » dans laquelle le titane (III) est lié au cyclooctatétraényle et au cycle à cinq carbones de l'indène, ces deux entités étant parallèles.

PRÉPARATION DES COMPOSÉS. — *Cyclooctatétraényle, indényle-titane (III)* $(C_8H_8)\,Ti\,(C_9H_7)$. — Ce composé a été préparé par réaction du sel dipotassique du cyclooctatétraène $(C_8H_8K_2)$ et du sel sodique de l'indène (C_9H_7Na) sur le tétrachlorure de titane en solution dans le benzène [2].

Cyclooctatétraényle, cyclopentadiényle-titane (III) $(C_8H_8)\,Ti\,(C_5H_5)$. — Ce composé a été préparé suivant la méthode décrite par Van Oven et de Liefde Meijer [3].

ENREGISTREMENT DES SPECTRES. — Les spectres ont été enregistrés au moyen d'un appareil « Varian » du type E-12 fonctionnant dans la bande X. Le champ magnétique étant modulé à 100 kHz, le spectre est enregistré sous forme de dérivée première du signal d'absorption. La position du signal est repérée par rapport au signal du DPPH (radical αα′ diphényl-β-picrylhydrazyle) enregistré au moyen d'un spectromètre annexe. Les valeurs de $g_{\parallel}$ et $g_{\perp}$ ont été mesurées suivant la méthode de Lebedev [4].

DISCUSSION DES SPECTRES. — Les paramètres mesurés sur les spectres de $(C_8H_8)\,Ti\,(C_9H_7)$ et $(C_8H_8)\,Ti\,(C_5H_5)$ sont rassemblés dans le tableau. Les caractéristiques principales de ces spectres sont :

— La présence dans chacun des spectres d'un signal dû au titane (III), ce qui confirme la réduction Ti (IV) → Ti (III) lors de la préparation des composés.

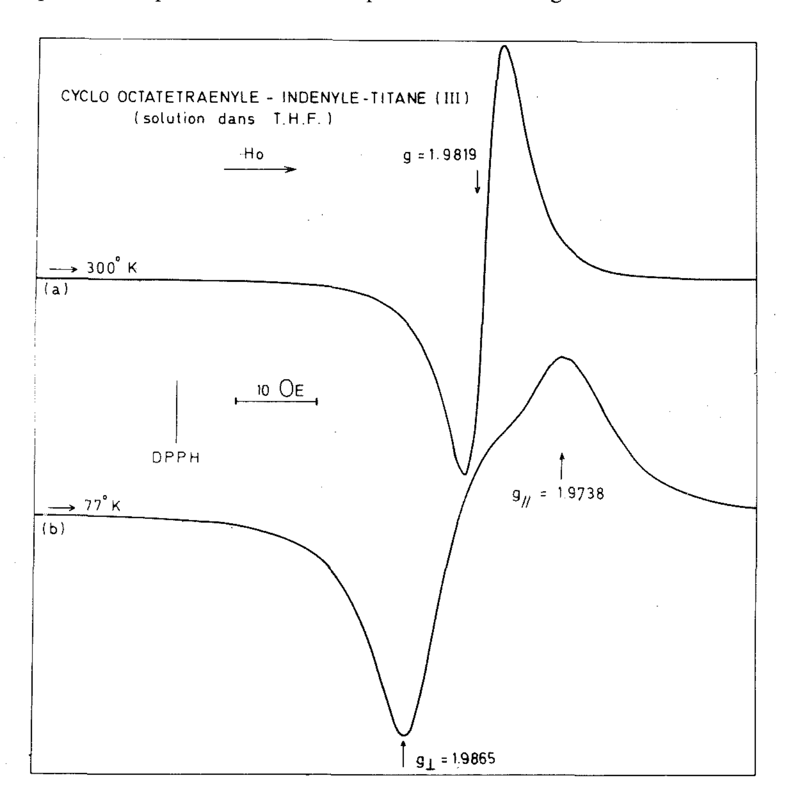
TABLEAU

Valeurs de g du cyclooctatétraényle, indényle-titane (III) et du cyclooctétatraényle, cyclopentadiényle-titane (III).

Composé		Température (K)	$g_{\perp}$	$g_{\parallel}$	g_{iso}
$(C_8H_8)\,Ti\,(C_9H_7)$	pur	77	1,9869	1,9749	1,9829
		300	1,9865	1,9740	1,9824
	en solution dans le tétrahydrofuranne	77	1,9854	1,9801	1,9836
		300	—	—	1,9819
$(C_8H_8)\,Ti\,(C_5H_5)$	pur	77	1,9890	1,9735	1,9838
	en solution dans le benzène	77	1,9879	1,9741	1,9838
		300	—	—	1,9827

— L'absence de toute structure fine due aux espèces isotopiques de titane caractérisées par un spin nucléaire non-nul : cette absence était prévisible étant donné que ^{47}Ti et ^{51}Ti ne représentent que 7,2 et 5,5 % du titane naturel.

— L'absence de toute structure fine protonique due aux cycles organiques. Dans le cas de $(C_8H_8)\,Ti\,(C_5H_5)$, il nous a été impossible d'observer la structure fine protonique observée précédemment par Thomas et Hayes ([5]) qui n'avaient d'ailleurs pas pu en donner une interprétation à partir du nombre de protons au voisinage du titane.



(*a*) Spectre du cyclooctatétraényle, indényle-titane (III) en solution fluide dans le tétrahydrofuranne.
(*b*) Spectre du cyclooctatétraényle, indényle-titane (III) en solution figée dans le tétrahydrofuranne.

— La valeur du g_{iso} mesurée sur le spectre de $(C_8H_8)\,Ti\,(C_9H_7)$ en solution fluide dans le tétrahydrofuranne (*fig. a*) est très proche de celle qui a été mesurée dans des conditions semblables pour $(C_8H_8)\,Ti\,(C_5H_5)$ (g_{iso} = 1,9819 et 1,9827) : ceci traduit le fait qu'il doit exister de très grandes similitudes quant à l'entourage du titane dans les deux molécules.

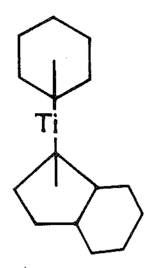
— Le signal observé dans les spectres des deux composés à l'état solide ou en solution figée à 77 K est asymétrique et doit être interprété au moyen de deux valeurs de g ($g_{||}$ et $g_{\perp}$). L'entourage du titane dans $(C_8H_8)\,Ti\,(C_9H_7)$ est donc axial, tout comme il l'est dans $(C_8H_8)\,Ti\,(C_5H_5)$ (5). Le cycle (C_8H_8) et le cycle à cinq carbones de l'indène doivent donc être parallèles dans $(C_8H_8)\,Ti\,(C_9H_7)$.

— Dans tous les cas où un signal asymétrique est observé, $g_{\perp}$ est plus grand que $g_{||}$. La figure (*b*) [spectre de $(C_8H_8)\,Ti\,(C_9H_7)$ en solution figée dans le tétrahydrofuranne] montre que cette observation est sans ambiguïté possible : elle est cependant, dans le

cas de $(C_8H_8)\,Ti\,(C_5H_5)$, en contradiction avec les observations antérieures de Thomas et Hayes [4] qui, sur la base d'un $g_{\|}$ plus grand que le $g_{\perp}$, ont proposé pour ce composé une structure électronique que nos mesures remettent en cause. Une publication ultérieure sera consacrée à ce problème.

CONCLUSIONS. — L'étude du spectre RPE du cyclooctatétrényle, indényle-titane (III) permet de proposer pour ce composé une structure de type « sandwich » dans laquelle le titane est entouré d'une part du cyclooctatétraényle et, d'autre part, du cycle à cinq atomes de carbone de l'indène. Cette proposition découle de la très grande similitude existant entre les paramètres mesurés sur les spectres de ce composé et de $(C_8H_8)\,Ti\,(C_5H_5)$ pour lequel existent des données structurales complètes [6].

De plus, le spectre de $(C_8H_8)\,Ti\,(C_9H_7)$ révélant la symétrie axiale de l'entourage du titane dans ce composé, les deux cycles sont donc parallèles; le modèle proposé sera ainsi du type



Une étude utilisant les techniques de spectrométrie infrarouge et Raman ainsi que la diffraction des rayons X [1] permettra de préciser la structure de ce composé.

(*) Séance du 16 septembre 1974.
(1) Chargé de Recherches à l'I. I. S. N.

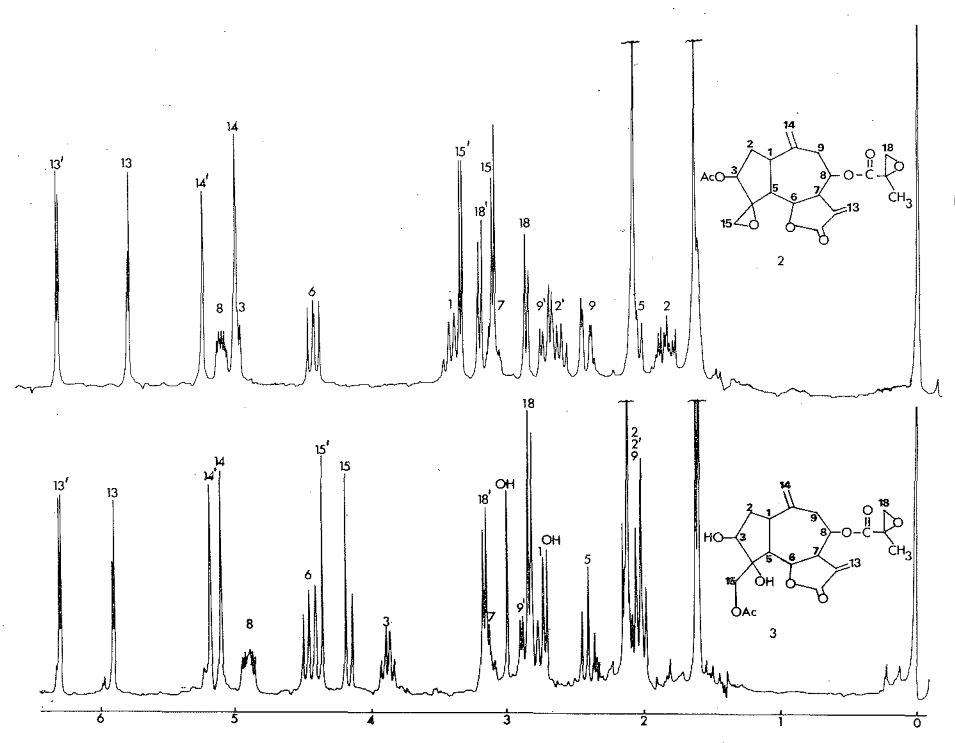
(2) J. GOFFART et G. DUYCKAERTS (à paraître).
(3) M. O. VAN OVEN et H. J. de LIEFDE MEIJER, *J. Organometal. Chem.*, 19, 1969, p. 373.
(4) Y. S. LEBEDEV, *Zh. Stukt. Khimii*, 4, 1963, p. 19.
(5) J. L. THOMAS et R. G. HAYES, *Inorg. Chem.*, 11, 1972, p. 348.
(6) P. A. KROON et R. B. HELMHOLDT, J. *Organometal. Chem.*, 25, 1970, p. 451.

Institut de Chimie, Université de Liège,
Sart Tilman par B-4000 *Liège* 1,
Belgique.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Structure du sublutéolide, nouveau guaïanolide isolé du* Vernonia sublutea *Scott Éliott (Composées)* (1). Note (*) de MM. **Bernard Mompon, Georges Massiot** et **Raoul Toubiana**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Le sublutéolide **1** est un nouveau guaïanolide, le premier isolé du genre *Vernonia*.

Les plantes du genre *Vernonia* (Composées) n'ont, jusqu'à présent, fourni que des lactones sesquiterpéniques de type germacrane et élémane (2). Au-delà de l'intérêt intrinsèque d'une nouvelle structure, l'isolement à partir de *Vernonia sublutea* Scott Éliott, provenant de Madagascar (3), du guaïanolide **1** introduit un élément intéressant quant au degré d'évolution de ce genre (4).



NATURE DES GROUPEMENTS FONCTIONNELS, DÉTERMINATION DU SQUELETTE. — L'extrait chloroformique des feuilles et fleurs de *Vernonia sublutea* fournit après trois chromatographies une substance amorphe : le sublutéolide **1**, $C_{19}H_{22}O_7$, $[\alpha]_D + 54°$ (c = 0,9; chloroforme).

La formule brute ressort des données de la spectrométrie de masse : impact électronique, *m/e* 331, ($M^{+\cdot} - 31$); ionisation chimique, *m/e* 363 ($M^{+\cdot} + 1$), et de l'étude du spectre de ^{13}C (5).

— 2 ($>$C=O) 170,0 et 168,9; 2 ($>$C=) 141,4 et 136,6; 2 (=CH_2) 123,2 et 118,4; 3 (H—C—O) 75,9, 75,6 et 75,1; 2 (—C—) 68,2 et 53,7; 2 (époxyde CH_2) 52,8 et 48,3; 3 (—C—H) 52,8, 47,7 et 45,4; 2 (H—C—H) 37,6 et 36,5; 1 (—CH_3) 17,2.

Son spectre ultraviolet présente un maximum à 213 nm, ε 9 600 (éthanol) et son spectre infrarouge (chloroforme) des bandes à 3 600 et 3 450 (OH), 1 765 et 1 660 (γ-lactone α, β-insaturée), 1 740 (ester), 1 640 cm^{-1} (C=C).

Le spectre de RMN ([5]) rend compte du caractère exocyclique du méthylène de la γ-lactone par deux doublets présents à 5,72 (J = 3 Hz) et 6,25 (J = 3,5 Hz) ([7]); à partir de ces signaux, des expériences de double irradiation permettent de repérer successivement H-7 (3,12 m), et deux protons de type H—C—O voisins de H-7 et correspondant, l'un à la γ-lactone et l'autre à l'ester (dd à 4,62 et ddd à 5,04).

A 4,96 et 5,19 on remarque deux singulets élargis dont l'allure et le déplacement sont caractéristiques d'un méthylène exocyclique non conjugué ([8]).

Trois autres groupements peuvent être décomptés :

— une fonction alcool secondaire, mise en évidence par l'obtention du monoacétate **2**, $C_{21}H_{24}O_8$, amorphe, $[\alpha]_D + 56°$ (*c* = 0,66; chloroforme), $M^{+\cdot}$ 404, spectre infrarouge dépourvu de bande hydroxyle; spectre de RMN (voir *fig.*) 5,03 m (1 H) (signal situé à 4,00 dans le spectre de RMN du sublutéolide 1);

— deux groupements spiroépoxyde, spectre de RMN de **1** : doublets centrés à 2,84 et 3,20 (AB, J = 6 Hz) et doublets centrés à 3,08 et 3,24 (AB, J = 4,5 Hz) ([9]);

— quant à la nature du reste ester, elle est déductible de l'examen du spectre de masse : deux pics à *m/e* 260 ($M^{+\cdot} - HOOC-C-CH_3$, avec cycle époxyde O) et à *m/e* 57 ($^{+}C-CH_3$, avec cycle époxyde O) préjugent d'une estérification de la molécule par l'acide époxy-isobutyrique [10].

L'ensemble de ces groupements (γ-lactone α, β insaturée, ester, méthylène exocyclique, alcool et cycle oxiranne) permet d'attribuer un squelette *sesquiterpénique* bicyclique au sublutéolide.

Ce squelette implique l'existence de deux méthyles : ils sont, dans le cas du sublutéolide — compte tenu de l'absence des signaux correspondants dans le spectre de RMN et de l'ensemble des données précédentes — fonctionnalisés en époxyde et méthylène exocyclique.

Parmi les quatre squelettes pouvant être envisagés : guaïane, eudesmane, érémophilane et pseudoguaïane, les trois derniers peuvent être exclus dont un des méthyles, situé à la jonction des deux cycles, est tertiaire. Le sublutéolide est donc un guaïanolide.

Localisation des groupements fonctionnels. — Le réarrangement [12] de l'acétate **2** lors de sa chromatographie sur gel de silice en diol **3**, $C_{21}H_{26}O_9$, F 122-125°, $[\alpha]_D + 24°$ (*c* = 0,5 chloroforme) (Rdt 65 %), suppose une vicinalité de la fonction alcool secondaire et du groupement époxyde, limitant ainsi les formules possibles à **1** et **4**.

La multiplicité du proton $\underline{H}-C-OH$ (ddd) permet d'adopter la formule **1** comme seule plausible.

La reconnaissance de chacun des protons a pu être effectuée par des expériences de double résonance sélective [13] la structure proposée a donc été simultanément vérifiée.

Compte tenu de leur identité de nature la distinction entre les deux protons de type $\underline{H}-C-O$ voisins de H-7 : H-6 et H-8 n'a pu être opérée; il reste donc à déterminer les positions relatives de l'ester et de la lactone; cette étude est en cours, simultanément à l'élucidation de la configuration du sublutéolide **1**.

(*) Séance du 7 octobre 1974.

(1) 8e *Communication sur les lactones sesquiterpéniques*, 7e communication, *voir* (2).

(2) R. Toubiana, B. Mompon, C. M. Ho et M. J. Toubiana, *Phytochemistry* (sous presse).

(3) M. P. Boiteau nous a procuré et identifié les plantes.

(4) V. Herout et F. Sorm, *Perspectives in Phytochemistry*, Academic Press, New York, 1968, p. 139.

(5) Les spectres de RMN ont été mesurés dans le $CDCl_3$. Les déplacements chimiques sont exprimés en parties par million (10^{-6}) à partir de la raie du tétraméthylsilane prise comme zéro de référence; s : singulet; d : doublet; t : triplet; m : multiplet. Les spectres de RMN de ^{13}C ont été mesurés sur un appareil « Brücker » HX 90 E et les spectres de RMN de proton sur un appareil prototype fonctionnant à 240 MHz dans le service du Professeur Sauzade. Pour une description de l'appareil *voir* (6).

(6) M. Sauzade et S. K. Kan, *Advances in Electronics and Electron Physics*, Academic Press, New York, 1973, p. 1.

(7) Z. Samek, *Tetrahedron Letters*, 1970, p. 671.

(8) Z. Samek, M. Holub, B. Drozdz, G. Iommi, A. Cordella et P. Gariboldi, *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 4775.

(9) W. Herz, S. V. Bhat, H. Grawford, H. Wagner, G. Maurer et L. Farkas, *Phytochemistry*, 1972, p. 371.

(10) Ce même acide est obtenu par époxydation vigoureuse du vernolide (11).

(11) R. Toubiana et Mc Phail, résultats en cours de rédaction; C. M. Ho, *Thèse*, n° 166, Orsay, 1974.

(12) S. Julia et J. P. Lavaux, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 1238.

(13) P. Gonord, C. Duret et S. K. Kan, *Comptes rendus*, 278, série B, 1974, p. 123.

Institut de Chimie des Substances Naturelles du C. N. R. S.,
91190 *Gif-sur-Yvette.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Effet positif de sel sur une substitution électrophile : l'acétylation de l'anisole.* Note (*) de M[mes] **Nicole Maigrot-Tournois**, **Helena Strzelecka** et de M[lle] **Bianca Tchoubar**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Il est montré que certains sels alcalins et alcalino-terreux catalysent l'acétylation de l'anisole par l'anhydride acétique et que leur efficacité en tant qu'acides de Lewis décroît dans l'ordre suivant :

$$LiClO_4 > Ba(ClO_4)_2 > NaClO_4 \gg LiBr.$$

Les conditions optimales de cette réaction sont précisées.

Des travaux antérieurs du laboratoire ont montré que certaines réactions de condensation mettant en jeu l'anhydride acétique en tant qu'agent de condensation sont considérablement accélérées et conduisent à des meilleurs rendements lorsqu'elles sont réalisées en présence de sels alcalins ($NaClO_4$, NaI, $LiClO_4$, LiBr, ...) ([1]). Le rôle de l'anhydride acétique dans ces réactions est de transformer un réactif nucléophile (N :) en électrophile (1) qui réagit ultérieurement avec le composé donneur d'électrons. En effet, toutes ces condensations comportent dans un stade intermédiaire réversible l'acylation du nucléophile :

(1) $$N: + (CH_3CO)_2O \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} \underset{\mathbf{1}}{\overset{+}{N}-COCH_3} + CH_3CO_2^-$$

Il a été montré que, dans un solvant peu dissociant, les sels alcalins déplacent cet équilibre à droite; ce phénomène a été attribué à l'association de l'anion acétate au cation du sel ajouté.

(2) $$CH_3-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-\bar{O} + M^+X^- \rightleftarrows CH_3\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-\bar{O}, M^+ + X^-$$

Une telle association doit avoir pour effet la diminution de la constante k_{-1} et partant l'enrichissement du milieu réactionnel en intermédiaire $\overset{+}{N}-COCH_3$ **1**.

Par la suite, nous avons été amenées à l'hypothèse selon laquelle le déplacement de l'équilibre (1) vers la droite peut être dû non seulement au ralentissement de la réaction inverse mais aussi à l'accélération de la réaction directe, c'est-à-dire à l'augmentation de la constante k_1. En effet, il paraissait probable que dans des solvants peu dissociants les sels sont susceptibles de s'associer à l'anhydride acétique pour former des solvates, par exemple, du type suivant :

```
CH3
   \C = O.
   /      `.  +
  O         >M-----X-
   \      .'
    C = O'
   /
CH3
```

Or, dans une telle association, l'électrophilie du carbone du carbonyle doit être exaltée. En d'autres termes, nous avons supposé que les sels en s'associant à l'anhydride acétique peuvent jouer le rôle d'acides de Lewis.

Les deux aspects de l'hypothèse avancée, celui de l'existence des associations sel-anhydride acétique et celui de l'accélération par les sels des réactions d'acylation ont pu être vérifiés expérimentalement.

L'existence des solvates de $LiClO_4$ et de $Ba(ClO_4)_2$ de structure voisine de celle représentée ci-dessus a été mise en évidence à l'aide de la spectrométrie Raman par J. Corset et coll. [2].

La vérification expérimentale de l'exaltation de la réactivité électrophile de l'anhydride acétique par les sels a été effectuée sur la réaction (3) :

$$CH_3O\text{—}C_6H_4 + (CH_3CO)_2O \longrightarrow CH_3O\text{—}C_6H_4\text{—}COCH_3 + CH_3CO_2H \quad (3)$$

(le produit $CH_3O\text{—}C_6H_4\text{—}COCH_3$ est noté **2**)

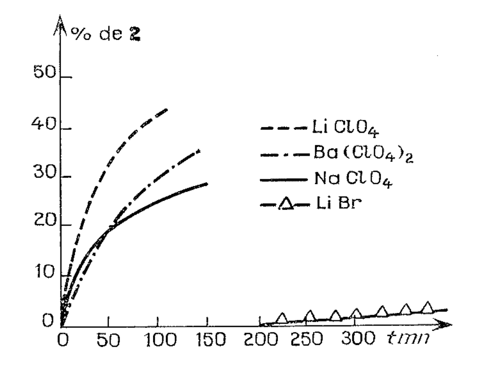
Nous avons montré que cette réaction qui, comme on le sait, nécessite une catalyse soit par les acides de Lewis (BX_3, AlX_3 ...) soit par les acides protoniques forts [3] peut être réalisée en absence de ces catalyseurs, à l'aide de certains sels alcalins et alcalino-terreux; ceci découle des résultats expérimentaux consignés dans le tableau I et le graphique qui l'accompagne.

TABLEAU I

Influence de la nature du sel sur la vitesse d'acylation de l'anisole par l'anhydride acétique à 100°C

Rapport molaire sel/Anisole/Ac_2O

$LiClO_4$/Anisole/Ac_2O 0,5/1/2		$Ba(ClO_4)_2$/Anisole/Ac_2O 0,25/1/2		$NaClO_4$/Anisole/Ac_2O 0,5/1/2		LiBr/Anisole/Ac_2O 0,5/1/2	
t (mn)	(%) de **2**	t (mn)	(%) de **2**	t (mn)	(%) de **2**	t (mn)	(%) de **2**
13	11	22	10	23	12,5	115	0
30	25,5	41	18	40	17	180	0
44	30,5	60	22	53	20	260	1
73	38,5	101	31	104	26	335	3
90	40,5	120	32	134	28	380	5



Au cours de cette étude, nous avons constaté que le rendement de la réaction (3) dépend de la nature du sel et du rapport des réactifs (tableaux II et III).

TABLEAU II

Influence de la nature du sel et de sa concentration sur la rendement en **2** (*)

Rapport molaire Sel/Anisole/Ac_2O	Rendement en **2** (%) $LiClO_4$	LiBr	$NaClO_4$	$Ba(ClO_4)_2$
0,05/1/1	–	–	–	27
0,10/1/1	22	1	20	–
0,25/1/1	–	–	–	41
0,50/1/1	60	6	20	40
1/1/1	79	8	22	24
2/1/1	66	26	traces	–

TABLEAU III

Influence des concentrations d'anydride acétique et anisole sur le rendement en **2** (*)

Sel/Anisole/Ac_2O	Rendement en **2** (%) $LiClO_4$	LiBr	$NaClO_4$	$Ba(ClO_4)_2$/Anisole/Ac_2O	rendement en **2** (%) $Ba(ClO_4)_2$
1/1/1	79	8	22	0,5/1/1	40
1/1/2	80	26	51	0,5/1/2	64
1/1/5	63	traces	33	0,5/1/5	64
1/2/1	61	–	traces	–	–

(*) Le rendement en **2** est donné à 120°C, au bout de 2 h de réaction, temps au bout duquel il n'augmente plus.

L'efficacité des sels utilisés décroît dans l'ordre suivant :

$$LiClO_4 > Ba(ClO_4)_2 > NaClO_4 \gg LiBr.$$

L'abaissement du rendement de la réaction que l'on observe en présence d'un excès de sel peut être dû à l'évolution dans ce milieu de l'acétylanisole formé; nous avons notamment mis en évidence la formation d'un sel de pyrylium. Notons que nous avons vérifié que l'effet catalytique des sels n'est pas dû à l'augmentation de l'acidité du milieu résultant de l'association du sel avec l'acide acétique qui se forme au cours de la réaction [4].

Ainsi les résultats présentés dans ce travail confirment-ils l'hypothèse selon laquelle les sels peuvent jouer le rôle d'acide de Lewis dans les réactions d'acylation par les anhydrides d'acide des noyaux aromatiques activés .

Ce travail a été réalisé dans le cadre du contrat DGRST n° 7270770.

(*) Séance du 7 octobre 1974.

(1) (*a*) H. Khedija, M. Simalty, H. Strzelecka et B. Tchoubar, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1370; (*b*) M. Simalty, H. Strzelecka et H. Khedija, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 360; (*c*) B. Tchoubar, *Effets de sels* (*Conférence aux journées d'études sur la cinétique appliquée aux mécanismes réactionnels*, Thiais, le 9 mai 1972); (*d*) H. Strzelecka, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 617.

(2) J. Corset et G. Sagon, Travail en cours.

(3) (*a*) P. H. Gore, *Friedel-Crafts and related Reactions*, édité par S. A. Olah, Interscience Publishers, 1964, III, 1 (et les références); (*b*) R. Adams et C. R. Noller, *Synthèses organiques*, Masson, Paris, 1935, p. 157; (*c*) H. Meezwein et D. Vossen, *J. Pract. Chem.*, [2], 141, 1934, p. 149; (*d*) H. Najer, P. Chabrier et R. Siudicelli, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1956, p. 613.

(4) R. Corriu et J. Guenzet, *Tetrahedron Letters*, 1968, p. 6083.

Groupe de Recherche n° 12,
C. N. R. S.,
2, rue Henri-Dunant,
94320 Thiais.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Un effet de cycle dans la réaction du diazométhane et de quelques alcynylcycloalcènes.* Note (*) de Mme **Liliane Vo-Quang** et M. **Yen Vo-Quang**, présentée par M. Henri Normant.

L'influence de la taille du cycle se manifeste dans la sensibilité de la double liaison intracyclique des alcynylcycloalcènes au diazométhane et dans la réactivité relative de la double et de la triple liaison.

C'est en général la triple liaison non substituée des alcynylcycloalcènes qui réagit avec les diazoalcanes [(1), (2)] et les nitriloxydes [(3), (4), (5)]. L'attaque de la double liaison n'est signalée que lorsque le phénylnitriloxyde est opposé à l'éthynylcyclopentène ou lors d'une deuxième réaction sur le cyclopenténylisoxazole préalablement isolé.

La haute activité dipolarophile des doubles liaisons subissant une contrainte angulaire a été plusieurs fois mentionnée [(6), (7)] à l'égard du benzonitriloxyde, de la phénylnitrilimine, du phénylazide et même du diphényldiazométhane. Curieusement, la réaction du diazométhane n'est décrite que dans deux exemples : sur le cyclooctadiène-1.5 (8) et sur le cyclohexène (9) où quelques pour-cent d'addition sont notés dans ce dernier cas. En tenant compte du comportement nucléophile du diazométhane, démontré par ailleurs (10), la conjugaison de la double liaison intracyclique avec un groupe éthynyle ou phényléthynyle dont le pouvoir électro-attracteur est légèrement inférieur au groupement carbonyle (11), laissait espérer un accroissement suffisant de sa réactivité pour relier celle-ci à la taille du cycle. C'est effectivement ce que nous avons observé en opposant au diazométhane les éthynyl et phényléthynylcyclopentène, cyclohexène et cycloheptène.

L'ényne est traité par une solution équimoléculaire de diazométhane dans l'éther, à température ambiante pendant une semaine. Le mélange réactionnel est ensuite concentré à froid puis analysé et dosé en RMN avant d'être séparé par chromatographie.

$(CH_2)_n$ —C≡C—R (**1**) $\xrightarrow[n = 3,4,5]{CH_2N_2}$ **2** (C≡C—R) + **3**

R = H, Ph	Rdt %	R = H	Ph	Rdt %	R = H
	$n = 3$	10	25	$n = 3$	80
	$n = 4$	4	10	$n = 4$	41
	$n = 5$	26	40	$n = 4$	54

Les éthynylcycloalcènes **1** (R = H) fournissent concurement les cycloalcénylpyrazoles 3 (R = H) (RMN_{CDCl_3}, H pyrazole : H_4 : 6,25-6,28.10^{-6}; H_5 : 7,32-7,50.10^{-6}; J_{4-5}: 2,1 Hz et $H_{vinyl.}$: 6,10-6,41.10^{-6}) et les éthynylpyrazolines **2** (R = H) (RMN_{CDCl_3},

méthylène du cycle pyrazoline fortement déblindé par les azotes en α : H_3 : 4,38-4,48.10^{-6}; H'_3 : 4,67-4,47.10^{-6} et $H_{acétylénique}$: 2,55.10^{-6}) qui sont les produits d'addition du diazométhane sur la double liaison du cycle.

Les phényléthynylcycloalcènes **1** (R = Ph) dans les mêmes conditions réagissent à la double liaison, un peu plus lentement, et conduisent uniquement aux phényléthynylpyrazolines **2** (R = Ph) (RMN_{CDCl_3}, méthylène du cycle pyrazoline : H_3 : 4,71-4,72.10^{-6}; H'_3 : 4,36-4,40.10^{-6}).

En augmentant la proportion relative de diazométhane ou la durée de la réaction, on observe la N-méthylation des alcénylpyrazoles **2** (R = H) ainsi que la formation, en faible quantité toutefois, de composés de diaddition dérivant probablement de **2** (R = H) ou de **3** (R = H). Malgré l'effet activant du groupement éthynyle, il reste une certaine fraction de l'ényne **1** dans les conditions réactionnelles décrites (R = H; *n*, % de **1** restant : 3,10; 4,55; 5,20). En agissant simultanément sur ces deux facteurs (3 équivalents de diazométhane 15 jours), on peut atteindre jusqu'à 60 % d'addition aux phényléthynylcyclopentène et cycloheptène, alors que le phényléthynylcyclohexène reste moins réactif (20 %).

L'influence de la taille du cycle apparaît ainsi dans la sensibilité de la double liaison intracyclique des éthynylcycloalcènes **1** (R = H) au diazométhane dans l'ordre $n = 4 < n = 3 < n = 5$, mais également dans la réactivité relative de la double et de la triple liaison (%**2**/**3** ≃ 1/10, 1/8, 1/2 respectivement, rapport peu sensible aux conditions de la réaction).

Il est intéressant de remarquer que les énergies de contrainte des cycloalcènes suivent la même séquence (ΔH_f^0 exp $- \Delta H_f^0$ calculé en kcal.moles pour $n = 4$: 2,5; $n = 3$: 6,8; $n = 5$: 6,7 [([12]), ([13])]). Il est tentant de rapprocher ces résultats de ceux de Garbisch et coll. ([14]) qui, d'une manière élégante, ont relié la vitesse de réduction par le diimide du cyclopentène et du cyclohexène, et d'un certain nombre d'autres alcènes, à la différence de tension des deux cycles. Cette forte réactivité du cyclopentène par rapport au cyclohexène est soulignée dans un grand nombre d'autres réactions qui ont en commun un état de transition cyclique à quatre, cinq ou six centres ([15]). La conjugaison de la double liaison intracyclique avec un groupe éthynyle (ou phényléthynyle) pourrait également affecter sa réactivité de manière différente selon la taille du cycle. Si l'effet stérique du groupe éthynyle est relativement faible [valeur A : 0,18 kcal.$mole^{-1}$ ([16])], le maximum d'absorption électronique (bande K due à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$) dans ces systèmes est un peu supérieur pour les cycles à cinq et sept carbones ([17]) [λ_{max} nm (ε) : $n = 4$: 223 (12 500); $n = 3$: 227 (10 000); $n = 5$: 229 (11 000)].

(*) Séance du 16 septembre 1974.

(1) L. Vo-Quang et Y. Vo-Quang, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1974 (sous presse).
(2) G. F. Bettinetti, G. Desimoni et P. Grünanger, *Gazz. Chim. Italiana*, 94, 1964, p. 91.
(3) M. R. Langella et P. Grünanger, *Gazz. Chim. Italiana*, 91, 1961, p. 1449.
(4) V. N. Chistokletov, A. T. Troshchenko et A. A. Petrov, *Zh. Obsch. Khim.*, 34, 1964, p. 1903.
(5) L. K. Vagina, V. N. Chistokletov et A. A. Petrov, *Zh. Organ. Khim.*, 2, 1966, p. 414.
(5) R. Huisgen, *Angew. Chem. Int.*, Ed., 2, 1966, p. 633.
(7) R. Huisgen, R. Grashey et J. Sauer, in *The Chemistry of Alkenes*, S. Patai, *Interscience*, Pub. London, 1964.
(8) K. Ziegler, H. Sauer, L. Bruns, H. Froitzheim-Kühlhorn et J. Schneider, *Annalen*, 589, 1954, p. 122.
(9) M. Mousseron et G. Manon, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1949, p. 392.
(10) E. Stephan, L. Vo-Quang, Y. Vo-Quang et P. Cadiot, *Tetrahedron Letters*, 1973, p. 245.

(11) J. A. LANDGRABE et R. H. RYNBRANDT, *J. Org. Chem.*, 31, 1966, p. 2585.

(12) J. D. COX, *Tetrahedron*, 19, 1963, p. 1175.

(13) P. V. R. SCHLEYER, J. E. WILLIAMS et K. R. BLANCHARD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 1970, p. 2377,

(14) E. W. GARBISCH Jr, S. M. SCHILDCROUT, D. B. PATTERSON et C. M. SPRECHER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 2932.

(15) A. K. AWASTHY et J. ROCEK, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1969, p. 991; A. S. BAILEY et J. E. WHITE *J. Chem. Soc.*, B, 1966, p. 819; K. B. SHARPLESS. J. M. TOWSEND et D. R. WILLIAMS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94, 1972, p. 295; B. AKERMARK, J. E. BÄCKVALL et SIIRALA-HANSEN, *Tetrahedron Letters*, 1974, p. 1363.

(16) R. J. OUELETTE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 3089.

(17) I. HEILBRON, E. R. H. JONES, J. B. TOOGOOD et B. C. L. WEENDON, *J. Chem. Soc.*, 1949, p. 1827,

Laboratoire de Recherches de Chimie organique,
E. R. A. n° 390,
École Nationale Supérieure de Chimie de Paris,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75231 *Paris-Cedex* 05.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Propriétés diélectriques en basses fréquences des micro-émulsions de benzène dans l'eau.* Note (*) de MM. **Marc Clausse** et **Philip Sherman**, transmise par M. Jean Barriol.

On a étudié, dans la bande de fréquences 100 kHz-5 MHz, les propriétés diélectriques de micro-émulsions de benzène dans l'eau. Conformément aux prévisions théoriques, ces systèmes ne présentent pas de dispersion diélectrique dans le domaine de fréquences considéré. Par contre, l'étude des variations de la permittivité en fonction de la fraction volumique de benzène dispersé révèle l'existence de déviations systématiques par rapport à la loi de variation théorique, analogues à celles observées par S. Matsumoto et P. Sherman ([1]) en ce qui concerne la viscosité.

Les dispersions de benzène dans l'eau en présence d'un agent émulsif adéquat constituent des micro-émulsions, systèmes qui se différencient des émulsions ordinaires par les faibles dimensions des globules dispersés (0,5 μm environ contre 5 μm environ pour les émulsions) et par la structure micellaire de la phase continue, et dont les conditions optimales d'obtention ont été étudiées par K. Shinoda et H. Kunieda ([2]).

S. Matsumoto et P. Sherman ([1]) ont étudié la viscosité de micro-émulsions de benzène dans l'eau en fonction de la fraction volumique de benzène dispersé et pour différentes teneurs de la phase aqueuse en agent émulsif (mélange de monolaurate de sorbitan, « Span 20 », et de polyoxyéthylène de monolaurate de sorbitan, « Tween 20 »).

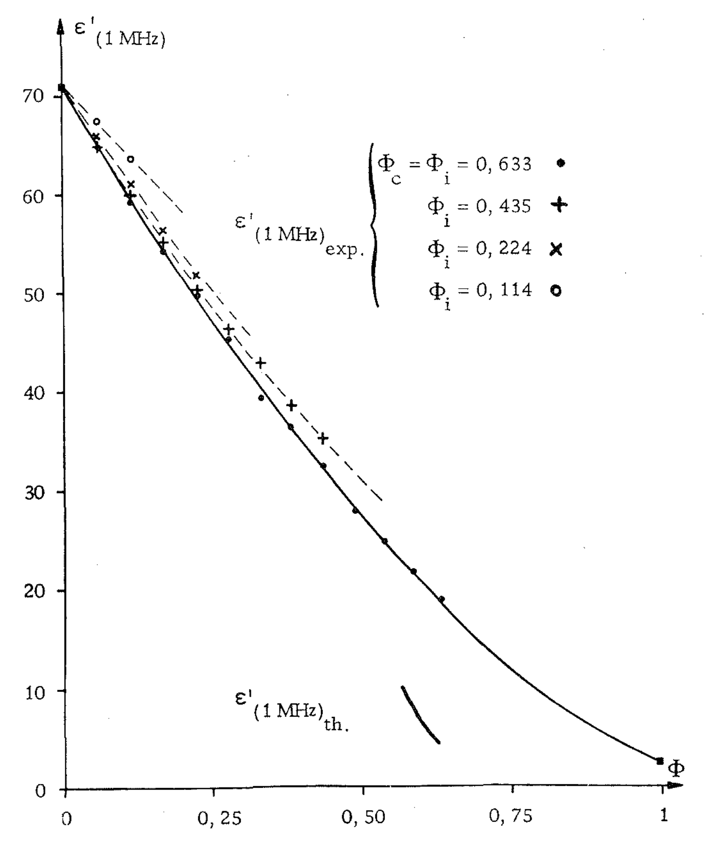
Ils ont montré que, pour une teneur en agent émulsif et une valeur de sa balance lipophile-hydrophile (B L H) données, la viscosité d'une micro-émulsion dépend non seulement de la fraction volumique de benzène dispersé mais également du taux initial du benzène employé lors de la fabrication de la micro-émulsion mère à partir de laquelle les micro-émulsions étudiées sont obtenues par dilution progressive : à fraction volumique donnée, la viscosité est d'autant plus grande que la teneur en benzène de la micro-émulsion est plus faible. L'utilisation de la formule de R. H. Sweeney et R. D. Geckler ([3]) fait apparaître une déviation systématique de leurs résultats expérimentaux par rapport aux prévisions de la théorie de G. I. Taylor ([4]). Cela indique que, pour expliquer la viscosité de ces micro-émulsions, il faut tenir compte non seulement du nombre, des dimensions et de la répartition granulométrique des globules dispersés, mais également de la structure de la phase continue et du film interfacial de surfactant.

L'étude en ondes kilométriques des propriétés diélectriques de ces systèmes peut permettre d'apporter une réponse au moins partielle à ce problème car la théorie électromagnétique classique des milieux hétérogènes [([5]), ([6])] indique que, dans le cas d'une dispersion de globules, les dimensions de ceux-ci n'interviennent pas, leur nombre seul étant à prendre en considération. En conséquence, toute déviation systématique des résultats expérimentaux par rapport aux formules théoriques peut permettre de mettre en évidence l'influence de l'environnement des globules dispersés.

L'expérimentation a été effectuée à 20°C au moyen d'un pont de mesure (« Wayne et Kerr » B 201) muni d'un système alimentation-détection (« Wayne et Kerr » SR 268) couvrant la gamme 100 kHz – 5 MHz et d'une cellule de mesure à circuit de garde et dont la partie active est constituée d'un condensateur circulaire plan, l'ensemble permettant

la détermination d'une permittivité avec une incertitude relative inférieure à 0,5 %. La stabilisation en température était assurée à 0,2°C près au moyen d'un thermostat à circulation et contrôlée par un dispositif à thermistance.

Les micro-émulsions mères ont été fabriquées en pompant à travers un homogénéiseur bivalve un mélange de benzène et de solution aqueuse de « Tween 20 » et de « Span 20 » obtenu préalablement par agitation magnétique à 65°C, les micro-émulsions dérivées étant



Microémulsions de benzène dans une solution aqueuse de « Tween 20 » (15 % en masse) et de « Span 20 » (5 % en masse) (BLH = 16,5).

préparées, suivant des proportions données, par dilution progressive de la micro-émulsion mère dans la solution aqueuse de surfactant. La détermination des fractions volumiques Φ de benzène dispersé a été effectuée à 0,1 % près à partir de mesures de masses et de densités.

De façon générale, l'expérience montre que les micro-émulsions ainsi obtenues ne présentent pas, dans le domaine de fréquences utilisé, de dispersion diélectrique appréciable due à l'effet Maxwell-Wagner. Ce résultat, conforme aux prévisions théoriques [([5]), ([6])] est explicable par la différence d'ordre de grandeur existant entre la valeur de la permittivité statique du benzène (2,28) et celles des permittivités statiques des phases aqueuses employées (de l'ordre de 75), car dans ce cas les phénomènes de conduction et

de polarisation sont pratiquement découplés. En conséquence, les résultats rapportés ci-après, relatifs à la fréquence 1 MHz, sont valables en fait dans tout le domaine de fréquences étudié (100 kHz–5 MHz).

Pour une concentration et une balance lipophile-hydrophile données de surfactant de la phase aqueuse, on observe que les valeurs des permittivités ε' (indépendantes, d'après ce qui précède, de la fréquence du champ électrique appliqué) des micro-émulsions diluées issues de la micro-émulsion mère dont la teneur volumique en benzène est la plus forte possible (teneur critique Φ_c) sont en accord, à moins de 1 % près, avec les valeurs théoriques obtenues par analyse numérique de la formule de T. Hanai [([5]), ([7])]. Pour des micro-émulsions mères de teneurs en benzène Φ_i inférieures à la teneur critique, les valeurs des permittivités ε' des micro-émulsions appartenant à une même famille s'ordonnent dans un diagramme $[\Phi, \varepsilon']$ suivant des courbes distinctes, d'autant plus éloignées de la courbe théorique que la teneur en benzène Φ_i est plus faible (*fig.*).

Ce phénomène, dont la reproductibilité est excellente, a été observé pour des phases aqueuses contenant 10, 15 et 20 % de surfactant, et n'apparaît pas (compte tenu de la précision des mesures) pour une phase aqueuse contenant seulement 5 % de surfactant.

Ces résultats présentent une grande analogie avec ceux obtenus par S. Matsumoto et P. Sherman en ce qui concerne la viscosité de ces mêmes micro-émulsions. L'étude de leurs propriétés diélectriques indique de façon sûre que les déviations par rapport aux lois théoriques ne sont pas explicables uniquement à partir des différences de granulométrie. On peut en effet avancer l'explication suivante. Lorsque l'on réalise la micro-émulsion mère de teneur critique en benzène pour une concentration de la phase aqueuse en surfactant, pratiquement toutes les molécules de surfactant seraient engagées dans le système ainsi formé, dont la structure serait alors identique à celle d'une émulsion ordinaire, les micro-émulsions diluées correspondantes ayant les mêmes caractéristiques, puisque la dilution n'affecte pas la structure ([1]).

Pour des micro-émulsions mères de teneur en benzène Φ_i inférieures à la teneur critique, une partie non négligeable (d'autant plus importante que Φ_i est plus faible) des molécules de surfactant est disponible pour permettre la formation d'une structure micellaire dans la phase continue.

Cette explication constitue une hypothèse de travail pour la poursuite de cette étude tant au plan expérimental (étude fine des phénomènes) qu'au plan théorique (établissement de modèles phénoménologiques).

(*) Séance du 21 octobre 1974.

([1]) S. Matsumoto et P. Sherman, *J. Coll. Interf. Sci.*, 30, n° 4, 1969, p. 525.
([2]) K. Shinoda et H. Kunieda, *J. Coll. Interf. Sci.*, 42, n° 2, 1973, p. 381.
([3]) R. H. Sweeney et R. D. Geckler, *J. Appl. Phys.*, 25, 1954, p. 1135.
([4]) G. I. Taylor, *Proc. Roy. Soc.* (London), A 138, 1932, p. 41.
([5]) T. Hanai, *Émulsion Science*, P. Sherman éd., Academic Press, 1968, chap. 5, p. 353.
([6]) M. Clausse, *Thèse ès Sciences Physiques*, Pau, 1971.
([7]) M. Clausse, *Comptes rendus*, 274, série B, 1972, p. 649.

Laboratoire de Thermodynamique et Physique moléculaire, Institut universitaire de Recherche scientifique, avenue Philippon, B. P. n° 290, 64016 *Pau.*

Queen Elisabeth College, University of London, Campden Hill Road, London W 8 7 AH, *United Kingdom.*

ÉLECTROCHIMIE. — *Électrodéposition aqueuse de revêtements d'alliages* Co-Mo *exempts de fissure résistant à la corrosion.* Note (*) de Mme **Elisabeth Chassaing**, MM. **Marcel Saurat** et **Vu Quang Kinh**, présentée par M. Georges Chaudron.

Des dépôts électrolytiques d'alliages Co-Mo de 12 à 18 % de molybdène, épais et exempts de fissures, ont été obtenus à partir de bains citrate. Leurs contraintes internes de traction sont faibles ($\simeq$ 5 kg/mm²) et varient peu avec la densité de courant. Les rendements cathodiques varient entre 60 et 75 % selon les conditions expérimentales. Ces revêtements Co-Mo montrent dans l'acide chlorhydrique une certaine résistance qui s'améliore considérablement après un traitement thermique adéquat.

Nos travaux antérieurs ont montré qu'il était possible de préparer des revêtements Ni-Mo et Ni-Mo-Cr très résistants à la corrosion [(1), (2)]. L'addition du cobalt dans les alliages à base de nickel contenant du molybdène et du chrome, peut améliorer les caractéristiques à haute température de ces matériaux. Une étude préliminaire nous a révélé d'autre part que les alliages Co-Mo massifs, contenant entre 10 et 20 % de molybdène, présentaient une remarquable résistance à la corrosion dans l'acide chlorhydrique, comparable à celle des alliages Ni-Mo.

Jusqu'à présent les recherches sur les dépôts Co-Mo concernaient essentiellement l'influence des conditions d'électrolyse sur la composition [(3)-(7)]. Nous examinons ici les propriétés des revêtements Co-Mo notamment leur résistance à la corrosion.

Nous avons utilisé différents bains aqueux à base de citrate trisodique contenant du molybdate de sodium et du chlorure de cobalt (tableau I). Lorsque la concentration en sels métalliques est trop élevée (0,35 M/l de chlorure de cobalt), les revêtements obtenus présentent de faibles contraintes internes mais leur tenue à la corrosion est mauvaise.

TABLEAU I

Composition des bains

N° du bain	Chlorure de cobalt $CoCl_2, 6\,H_2O$	Molybdate de sodium $Na_2MoO_4, 2\,H_2O$	Citrate trisodique $Na_3C_6H_5O_7, 5\,H_2O$
1.	0,15 M/l	0,01 M/l	0,20 M/l
	(35,7 g/l)	(2,4 g/l)	(71,4 g/l)
2.	0,15 M/l	0,02 M/l	0,20 M/l
3.	0,15 M/l	0,03 M/l	0,20 M/l

Il est nécessaire d'opérer à une température suffisamment élevée (55°C) de façon à éviter les rendements de courant faibles et la mauvaise qualité des dépôts. Le pH est ajusté à 10,5-11 par addition d'ammoniaque. Le domaine optimal de densité de courant cathodique est de 2 à 6 A/dm². Les dépôts obtenus à plus forte densité de courant sont noirs, poudreux et non adhérents. Ceux réalisés à plus faible densité (2-3 A/dm²) ont un aspect métallique gris clair et leur surface présente de petites facettes cristallines (*fig.* 1). Examinés en coupe ces revêtements présentent une microstructure colonnaire. Leur diagramme de rayons X présente des raies assez fines montrant ainsi qu'ils sont bien cristallisés, contrairement au cas des dépôts Ni-Mo (1).

La composition de l'alliage déposé varie peu avec la densité de courant. La teneur en molybdène est respectivement de 12, 16,5 et 18 % en poids pour des dépôts provenant des bains 1, 2 et 3. Les rendements de courant passent de 60 à 75 % lorsque la densité de courant croît de 2 à 6 A/dm² pour les trois bains 1, 2 et 3 (*fig.* 2). Les rendements partiels en molybdène sont plus élevés avec le bain 3 qu'avec le bain 1 moins riche en molybdate. On peut remarquer qu'avec le bain 1 il y a réduction préférentielle du molybdène (pourcentage de molybdène dans le dépôt supérieur à celui du bain). Dans le cas du bain 3 plus concentré en molybdate c'est le nickel qui se dépose préférentiellement.

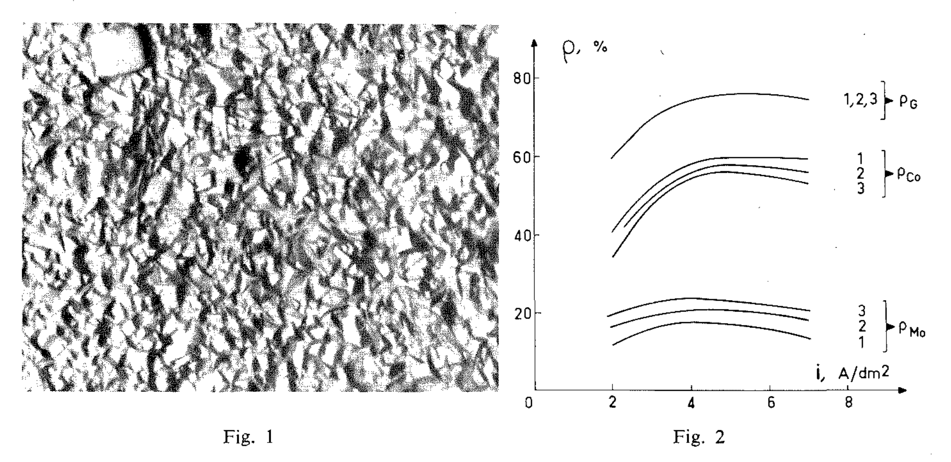


Fig. 1 Fig. 2

Fig. 1. — Micrographie de surface d'un dépôt Co-Mo obtenu à 2 A/dm², bain n° 1 (G × 1 200).

Fig. 2. — Influence de la densité de courant sur les rendements de courant globaux ρ_G et partiels en cobalt ρ_{Co} et en molybdène ρ_{Mo}.

Les dépôts Co-Mo ont une microdureté voisine de 400 Vickers. Ils sont ferromagnétiques. La diffraction des rayons X indique que les dépôts Co-Mo sont des solutions solides de structure hexagonale compacte ayant un paramètre légèrement supérieur à celui du cobalt.

Les revêtements Co-Mo sont sujets à de faibles contraintes internes de traction ($\simeq$ 5 kg/mm²) qui varient peu avec la densité de courant. Pour les bains 1, 2, 3 ces contraintes sont du même ordre de grandeur (*fig.* 3). Elles ne sont donc pas très liées à la teneur en molybdène du dépôt. Ces contraintes évoluent peu après l'électrodéposition, ainsi qu'au cours d'un chargement cathodique en hydrogène du revêtement. Ce comportement est assez différent de celui des dépôts Ni-Mo pour lesquels les contraintes sont plus élevées et diminuent rapidement lorsque la densité de courant s'élève ([8]). En outre, ces contraintes augmentent immédiatement après l'électrolyse et diminuent au cours du chargement en hydrogène (*fig.* 4).

Les dépôts obtenus sont parfaitement continus. Leur épaisseur peut atteindre 100 μ sans qu'ils ne se fissurent. Les dépôts Co-Mo bruts d'électrolyse ont une tenue dans l'acide chlorhydrique très supérieure à celle du cobalt; cette résistance est cependant moyenne comparée à celle des alliages massifs de composition analogue. Leur vitesse de corrosion

dans l'acide chlorhydrique 6 N désaéré, estimée à l'aide de la densité du courant de corrosion i_{cor} est de 10 à 40 µA/cm². Dans le but d'améliorer leur résistance, nous avons étudié l'influence de divers traitements thermiques. Un recuit sous vide à 700°C n'améliore pas la tenue à la corrosion. En revanche, après un traitement de 6 h à 950°C, la résistance à la corrosion des dépôts devient aussi élevée que celle des alliages massifs. Cette amélioration de la résistance des dépôts traités thermiquement est vraisemblablement liée au relâchement des contraintes internes et au perfectionnement de leur structure, comme il a été montré dans le cas des dépôts Ni-Mo (1).

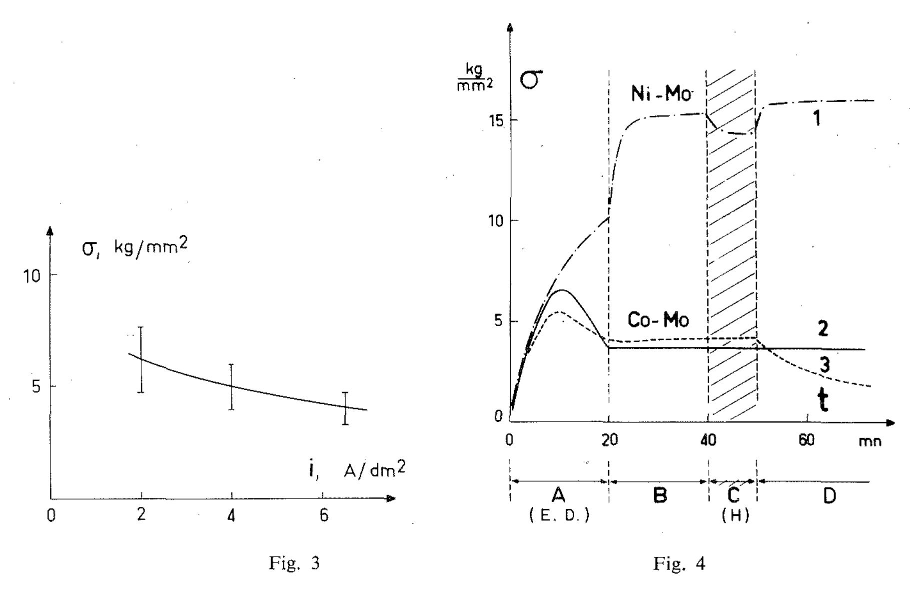


Fig. 3 Fig. 4

Fig. 3. — Variation des contraintes internes avec la densité de courant cathodique.

Fig. 4. — Évolution des contraintes internes en fonction du temps :

phase A : au cours de l'électrodéposition (bain n° 1, $i_K = 5$ A/dm²);
phase B : après l'électrodéposition;
phase C : au cours du chargement cathodique en hydrogène (dans une solution de sulfate sodium 1 M, $i_K = 2$ A/dm²);
phase D : après le chargement.

TABLEAU II

Vitesse de corrosion i_{cor} dans l'acide chlorhydrique 6 N désaéré

Dépôts provenant des bains N°	Bruts d'électrolyse	Traités 6 h à 950°C
1	10-40	1-5
2	40-50	2-5
3	–	15-35

En conclusion, avec des bains à base de citrate trisodique ayant une composition convenable et dans des conditions opératoires adéquates on peut obtenir des dépôts Co-Mo dont l'épaisseur peut atteindre 100 μ sans fissure. Les revêtements contenant de 12 à 15 % de molybdène, possèdent après un traitement thermique convenable, une résistance à la corrosion dans l'acide chlorhydrique aussi élevée que celle des revêtements Ni-Mo à 25 % de molybdène ([1]).

(*) Séance du 7 octobre 1974.

([1]) Vu Quang Kinh, E. Chassaing, F. Bourelier et J. Montuelle, *Corrosion T. P. F.*, 19, n° 5, 1971, p. 237-248.

([2]) Vu Quang Kinh, M. Saurat, E. Chassaing et J. Montuelle, *Galvano-Organo*, mars 1974, n° 442, p. 271-275.

([3]) H. J. Seim et M. L. Holt, *J. Electrochem. Soc.*, 96 (4), 1949, p. 205.

([4]) D. W. Ernst, R. F. Amlie et M. L. Holt, *J. Electrochem. Soc.*, 102 (8), 1955, p. 461.

([5]) A. Krohn et T. M. Brown, *J. Electrochem. Soc.*, 108, 1961, p. 60.

([6]) A. I. Zayats et V. A. Sobkevich, *Ukr. Khim. Zh.*, 36 (5), 1970, p. 508.

([7]) A. I. Zatays et V. A. Sobkevich, *Ukr. Khim. Zh.*, 36 (6), 1970, p. 582.

([8]) E. Chassaing et Vu Quang Kinh, *Electrodeposition and Surf. Treat.*, 2, 1973-1974, p. 65-73; *4th Symposium on Electroplating*, Budapest, mai 1973, II, p. 385-399.

Centre d'Études de Chimie Métallurgique du C. N. R. S.,
15, *rue Georges Urbain,*
94400 *Vitry-sur-Seine.*

ÉLECTROCHIMIE. — *Application de la méthode chronopotentiométrique à l'étude des réactions anodiques dans les bains de cryolithe.* Note (*) de MM. **Frédéric Lantelme Marius Chemla** et **Jean-Pierre Hanselin**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les chronopotentiogrammes obtenus sur une électrode de carbone vitreux dans des mélanges cryolithe-alumine font apparaître des écarts appréciables par rapport aux prévisions de la loi de Sand. Des phénomènes d'adsorption viennent perturber la surface active de l'électrode; le retour à l'état initial dépend de la proportion des composés oxygénés et fluorés formés. L'étude de ce mécanisme indique que l'analyse des lois de la diffusion doit être modifiée pour tenir compte de la variation de surface active de l'électrode au cours du passage de l'impulsion de courant.

Les méthodes impulsionnelles ont déjà été utilisées en milieu de cryolithe fondue par différents auteurs [(1), (2)]. Nous avons cherché à les appliquer à l'étude du transport des espèces oxygénées dans le cadre du travail précédemment entrepris au laboratoire concernant la diffusion des éléments fluor, sodium et aluminium (3). Ces méthodes peuvent également apparaître comme un moyen commode de détermination de la teneur en alumine; cette approche nécessite toutefois une bonne connaissance des mécanismes de décharge qui, dans le cas présent, s'avèrent plus complexes que ceux habituellement utilisés pour décrire les impulsions galvanostatiques ou potentiostatiques [(4), (5)].

La cellule de laboratoire comprend essentiellement un creuset en carbone vitreux contenant le mélange fondu; ce creuset constitue la cathode. Trois autres électrodes sont utilisées :

1° Une anode en graphite (∅ 6 mm) pouvant servir lors d'une électrolyse prolongée du bain (préélectrolyse des impuretés éventuelles).

2° Une anode de travail constituée par une tige de carbone vitreux V 25 (∅ 2,8 mm).

3° Une électrode de borure de zirconium (∅ 3 mm) qui, après avoir été recouverte d'un dépôt d'aluminium par électrolyse peut éventuellement servir d'électrode de référence (6).

Cette cellule entièrement étanche peut être maintenue sous vide pour assurer un séchage poussé des matériaux utilisés (cryolithe du Groënland, alumine « Merck »).

L'évolution du potentiel de l'électrode de travail lors du passage d'une impulsion d'intensité constante indique la présence de différentes étapes qui se traduisent par l'apparition de paliers (*fig.* 1 A) attribués par Thonstad [(1), (7)] aux réactions :

$$O^{=} \text{ et espèces oxygénées} \rightarrow CO_2 \text{ et } CO$$

$$F^{-} \text{ et espèces fluorées} \rightarrow CF_4 \searrow F_2$$

Seule la première réaction peut être contrôlée par une cinétique de diffusion et donner lieu à l'observation d'un temps de transition τ qui devrait être relié à la densité de courant i par la loi de Sand (8) :

$$i\,\tau^{1/2}/c = 3\,\mathcal{F}\sqrt{\pi\,D},$$

c représentant la concentration en alumine et D le coefficient de diffusion moyen des particules transportant l'oxygène.

Afin de vérifier la validité de cette expression, nous avons effectué une série d'expériences et, dans un premier temps, nous avons recherché les conditions nécessaires à l'obtention de résultats reproductibles principalement en laissant s'écouler un intervalle de temps de quelques minutes entre deux impulsions successives pour que l'état de surface de l'électrode retrouve sa structure primitive. Ces expériences montrent que la formule de Sand n'est en général pas vérifiée, l'expression $i\,\tau^{1/2}/c$ n'est pas constante lorsqu'on opère à différentes densités de courant et à différentes concentrations.

Pour des temps τ suffisamment courts (inférieurs à 20 ms) pour que la couche de diffusion ne soit pas perturbée par le dégagement gazeux, on observe, pour une concentration fixe, une relation $i\,\tau^{1/2} = \text{Cte}$. Cependant, il semble que la valeur de cette constante ne soit pas proportionnelle à la concentration ce qui est contraire à la loi de Sand.

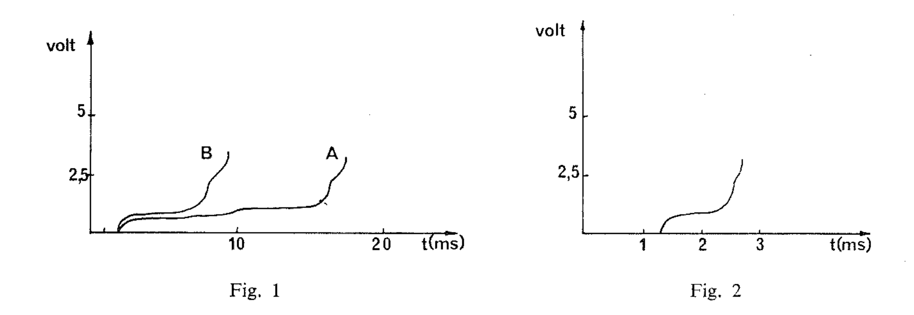


Fig. 1 Fig. 2

En outre, la forme du signal dépend de l'intervalle de temps entre deux mesures successives : la première impulsion présente en général un τ assez long, comme si une espèce réductrice se trouvait présente sur l'électrode. Si l'impulsion est répétée à intervalles de 3 mn par exemple, le signal devient reproductible; par contre, si ce temps est diminué à 30 s, la forme du signal est changée comme l'indique la figure 1 B : le temps τ a diminué et, d'autre part, le palier attribué à la formation de CF_4 a disparu. Il est à noter que cette disparition peut être également obtenue pour de très fortes densités de courant, c'est-à-dire pour des temps très courts (*fig.* 2).

Dans l'étude de la cryolithe nous constatons que les irrégularités observées s'interprètent bien si l'on admet une variation de la surface efficace de l'électrode pendant la durée de l'impulsion galvanostatique : tout se passe comme s'il existait initialement un certain nombre de sites actifs : par électrolyse, ceux-ci se recouvrent d'oxygène, d'oxyde de carbone [9] et de gaz carbonique chimisorbés avec une vitesse proportionnelle à i; simultanément ces sites sont régénérés par désorption des composés CO et CO_2. Pour tenir compte de la présence prépondérante de CO_2 dans les gaz d'électrolyse [10] nous admettrons, en première approximation, un mécanisme du second ordre, la variation du nombre y d'atomes d'oxygène et d'espèces oxygénées adsorbés étant représentée par la relation :

$$\frac{dy}{dt} = \text{J} - ky^2,$$

k étant la constante de la réaction de formation de CO_2 gazeux à partir des espèces adsorbées sur l'électrode et J le flux d'arrivée de l'oxygène sur l'électrode : cette dernière quantité est directement reliée à l'intensité i du courant d'électrolyse : $J = i/2\mathcal{F}$. L'intégration de l'équation différentielle précédente permet de connaître la variation de y avec t et d'en déduire l'évolution du nombre S de sites d'adsorption disponibles :

$$S = S_0 - y = S_0 + a\frac{1-e^{bt}}{1+e^{bt}},$$

avec $a = \sqrt{J/k}$ et $b = 2\sqrt{J\,k}$, S_0 représente le nombre maximal d'atomes d'oxygène qui peuvent être fixés sur l'électrode. L'étude de cette expression montre qu'il est possible d'atteindre la saturation de l'électrode (c'est-à-dire $S = 0$) à condition que $i > 2\mathcal{F}\,S_0^2\,k$. Le temps de transition τ_c correspondant à ce phénomène est égal à

$$\tau_c = \sqrt{\frac{\mathcal{F}}{2\,ik}}\,\mathrm{Ln}\,\frac{a+S_0}{a-S_0}.$$

Ce temps de transition sera d'autant plus court que i sera grand et peut-être atteint avant l'appauvrissement par diffusion. Dans ce cas, le saut de potentiel observé n'est lié en aucune manière à la loi de Sand.

Par contre, si le courant est moins intense, le flux des composés oxygénés n'est plus suffisant pour saturer l'électrode, et la concentration nulle au niveau de l'électrode peut être obtenue. On observe ainsi le dépôt d'espèces fluorées ([10]) dont la constante de désorption est relativement lente. La saturation de l'électrode est donc également atteinte ce qui provoque l'effet d'anode. Cette lente décomposition du composé fluoré rend bien compte des variations du temps de transition lors de deux impulsions successives : une décomposition incomplète du recouvrement fluoré laisse une surface plus petite que la surface prise en considération initialement, et conduit donc à un temps de transition apparemment trop court.

Les mécanismes précédents sont par exemple compatibles avec l'hypothèse de la formation d'une couche monomoléculaire d'éléments adsorbés : à partir des temps de transition observés, pour une densité de courant de 10 A/cm^2, on obtient pour k une valeur de l'ordre de 3.10^{12} cm^2/mole s. Remarquons que le mécanisme des réactions anodiques est certainement plus complexe que le schéma que nous avons utilisé ici : une description plus détaillée devrait, en particulier, tenir compte des phénomènes d'oxydation anodique du CO ([12]) et des constantes de désorption des gaz. Cependant, en ce qui concerne l'étude des impulsions de courant, ces réactions aboutissent toutes à la saturation de l'électrode par les éléments réactionnels conformément aux idées proposées.

Le mécanisme de saturation des sites actifs de l'électrode indiqué dans ce travail montre qu'au cours d'une impulsion de courant la surface active de l'électrode varie; ce phénomène modifie le temps de transition, la densité de courant réelle étant plus grande que celle introduite dans l'expression de la loi de Sand.

(*) Séance du 14 octobre 1974.

([1]) J. THONSTAD, *Electrochim. Acta*, 14, 1969, p. 127.
([2]) N. E. RICHARDS et E. R. RUSSELL, *J. Electrochem. Soc.*, 116, 1969, p. 135 C.
([3]) D. HARARI, F. LANTELME et M. CHEMLA, *J. Chim. Phys.*, 1969, p. 1286; *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 653.
([4]) J. C. POIGNET et M. J. BARBIER, *Electrochim. Acta*, 17, 1972, p. 1227.
([5]) C. CANOO et P. CLAES, *Electrochim. Acta*, 19, 1974. p. 37.
([6]) M. REY, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 5528.
([7]) J. THONSTAD, F. NORDMO et K. VEE, *Electrochim. Acta*, 18, 1973, p. 27.
([8]) P. DELAHAY, *New Instrumental Methods in Electrochemistry*, p. 184, Interscience, New York, 1954.
([9]) K. MIYAZAKI, *Denki Kajaku*, 39 (2), 1971, p. 98.
([10]) K. GRJOTHEIM, *Contribution to the theory of the Aluminium Electrolysis*, (*Thesis*, p. 72, Trondheim, Norvège, 1956).
([11]) N. WATANABE et T. ASAUE, *J. Electrochem. Soc. Japan*, 39, 1971, p. 107.
([12]) J. THONSTAD, *Electrochim. Acta*, 15, 1970, p. 1581.

Laboratoire d'Électrochimie
E. R. A. n° 310,
Université de Paris VI,
4, *place Jussieu*,
75230 *Paris-Cedex*-05.

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Propriétés de conduction mixte des polyanilines et des polypyrroles sous injection électronique de géométrie pointe-plan.* Note (*) de MM. **Ibrahim Mamadou**, **Liang-Tsé Yu** et **René Buvet**, présentée par M. Georges Champetier.

Les polyanilines et les polypyrroles, obtenus respectivement par oxydation ménagée, en milieu sulfurique, au moyen de persulfate d'ammonium, de l'aniline et du pyrrole, présentent une conductivité purement électronique lorsque les différences de potentiel entre injecteurs électroniques sont inférieures à 500 mV environ. En revanche, pour des tensions d'injection supérieures à cette valeur, le transport de charge comporte une composante ionique d'autant plus importante que la tension d'injection est plus élevée.

Les éprouvettes massives frittées de polyaniline ou de polypyrrole, soumises à des tensions électriques faibles inférieures à 50 mV, présentent des conductivités électroniques élevées [(1), (2)]. Celles-ci atteignent respectivement 30 et $5\,\Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$, lorsque les matériaux étudiés sont préalablement équilibrés en milieu aqueux acide fort. Le caractère purement électronique de cette conductivité a été établi par les observations suivantes :

— Absence de produits d'électrolyse lors du passage à travers l'éprouvette de quantité d'électricité importante de l'ordre de 10 F/g de matériau.

— Stabilité de l'intensité pour des densités de courant atteignant 0,3 A/cm^2, lorsque la pastille de polymère est soumise à des tensions d'injection de quelques dizaines de millivolts.

— Absence de polarisation après passage du courant dans les mêmes conditions.

Cette conductivité électronique est très sensible à l'état physicochimique du matériau, défini par la mise en œuvre de ses propriétés acide-base, d'hydratation [(1), (2)] et rédox [(2), (3)].

La présente Note est destinée à exposer les résultats d'une étude de conductivité des polyanilines et des polypyrroles soumis à des contraintes électriques de géométrie d'injection complexe et correspondant à des différences de potentiel appliquées supérieures à 50 mV.

Les matériaux étudiés ont été préparés dans les conditions standardisées décrites par ailleurs [(1), (2)], et les mesures ont été faites sur des échantillons équilibrés dans des solutions de H_2SO_4 N, puis dans une atmosphère à 40 % d'humidité relative.

L'utilisation d'un dispositif d'injection ponctuelle de courant sur la pastille (*fig.* 1) a permis de soumettre les éprouvettes de ces polymères très conducteurs à des tensions électriques suffisamment élevées pour que des réactions électrochimiques de conversion de porteurs de charges puissent intervenir au voisinage des électrodes.

Les électrodes ponctuelles ont été constituées par des pointes coniques de platine, d'angle au sommet égal à 30° environ, pressées sous charge définie sur une des faces de l'éprouvette. L'étude de la résistance de la jonction électrode-matériau en fonction de la fréquence (10 à 10^5 Hz) a montré, par l'absence d'effet capacitif notable et la reproductibilité de la résistance de cellule, qu'aucune lame d'air ne s'interpose entre l'électrode et le matériau.

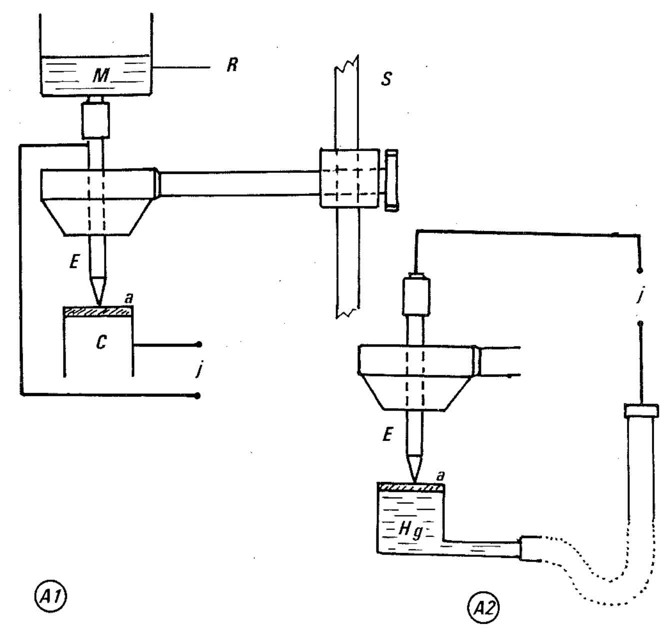


Fig. 1. — Cellules plan-pointe utilisées.

(A_1) Cellule avec dispositif de réglage de la pression d'appui.

(A_2) Variante de la cellule (*a*), où l'électrode de grande dimension est constituée par du mercure. E, électrode ponctuelle; C, contre-électrode de grande dimension; *a*, éprouvette; R, récipient contenant le mercure de tarage; M, mercure de tarage; selon le remplissage de R, on fait varier la pression d'appui; J, branchement de la cellule; S, support.

On note que dans ces conditions, des régimes transitoires importants sont observés sous échelon de tension continue d'amplitude suffisante.

Sur la figure 2 est représenté le réseau de courbes de variations au cours du temps, des courants résultant de l'application de tensions-échelons d'amplitudes variées sur des éprouvettes de polyaniline.

Aux tensions les plus basses, inférieures à 500 mV, le courant reste stable et reproductible (courbe A); il présente encore toutes les caractéristiques qui définissent un processus de transport électronique : après passage du courant, aucune polarisation de l'éprouvette n'est détectée; si la tension échelon est inversée, le courant est changé de sens mais la valeur absolue n'est pas modifiée.

Aux tensions suffisamment élevées, supérieures à 1 V environ, le courant décroît constamment au cours du temps. Il présente un ensemble de caractéristiques qui permet de lui attribuer une origine ionique (courbes D). En particulier après cessation de la contrainte, une polarisation décroissante au cours du temps est détectée, sa valeur initiale peut atteindre plusieurs dizaines de millivolts.

Dans le domaine des tensions intermédiaires, lorsque l'intensité du courant est suffisamment élevée, l'augmentation de température par effet Joule modifie l'allure des phénomènes précédemment décrits. Dans le cas où la conductivité reste électronique,

cette modification se traduit par un accroissement initial, puis une stabilisation du courant (courbe B); dans le cas où le courant est en partie ionique, celui-ci augmente initialement, passe par un maximum et décroît ensuite (courbe C). Les courbes du type B sont reproductibles comme celles du type A, pourvu qu'un intervalle de temps suffisant, de l'ordre de quelques minutes, sépare deux mesures consécutives. Les courbes du type C présentent toutes les caractéristiques de celles du type D, décrites plus haut.

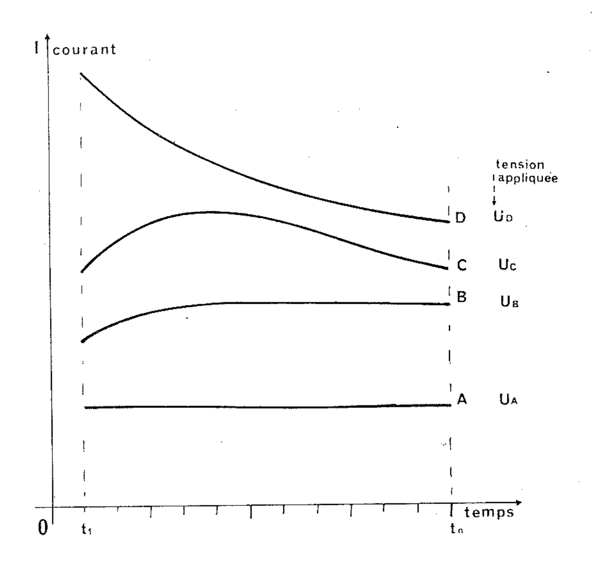


Fig. 2. — Allure générale des courants transitoires présentés par les polymères sous fortes densités de courant ou sous forte tension.

Les mêmes observations précédentes sont également valables dans leur totalité pour les polypyrroles.

Sur la figure 3 nous avons représenté le faisceau de courbes isochrones intensité-tension échelon appliquée, obtenu à partir de la famille de courbes intensité-temps de la figure 2.

L'examen de ce faisceau de courbes fait apparaître clairement les deux domaines correspondant aux deux régimes de conductivité décrits précédemment.

Dans le domaine situé vers les tensions les plus faibles, les courbes isochrones sont confondues en une seule droite passant par l'origine.

Dans le domaine situé vers les tensions les plus élevées, ces courbes présentent un maximum ou plusieurs maximums dont la position dépend de l'instant auquel a été faite la mesure.

La tension frontière entre les deux domaines est située vers 600 mV environ : elle correspond à la tension minimale où des réactions électrochimiques de conversion de porteurs entre l'injecteur électronique et le matériau peuvent avoir lieu.

Les résultats qui viennent d'être décrits mettent donc en évidence que la polyaniline et le polypyrrole présentent en fait une conduction massique mixte dont seule la composante

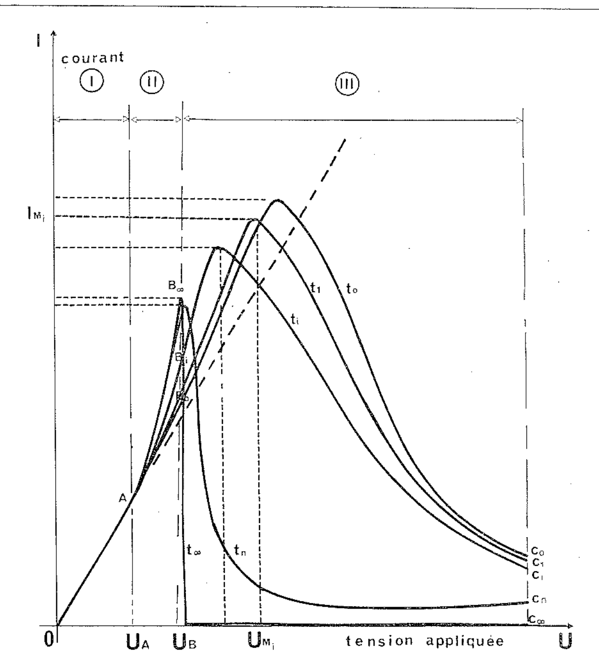


Fig. 3. — Allures générales des courbes isochrones intensité-tension échelon appliquée

$$(t_n > t_{n-1} > t_{n-2} > \ldots > t_{n-k} > \ldots t_0)$$

électronique est révélée aux tensions électriques appliquées inférieures à 400-500 mV, alors que la conduction présente globalement une contribution ionique importante aux tensions supérieures à ces valeurs.

(*) Séance du 23 septembre 1974.

(1) M. Doriomedoff, F. Hautière-Cristofini, R. de Surville, M. Jozefowicz, L. T. Yu et R. Buvet, *J. Chim. Phys.*, 68, 1971, p. 1055.

(2) F. Hautière-Cristofini, D. Kuffer et L. T. Yu, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 1323.

(3) M. Doriomedoff, *Thèse de spécialité*, Paris, 1974.

Laboratoire d'Énergétique électrochimique,
Centre multidisciplinaire,
avenue du Général-de-Gaulle,
94000 *Créteil.*

CHIMIE STRUCTURALE. — *Résonance magnétique nucléaire du proton à* 250 MHz *et conformations de la chaîne alkylamine de quelques phénothiazines*-2.10 *substituées.* Note (*) de M. **Jacques Barbe** et Mme **Anne-Marie Chauvet-Monges**, présentée par M. Paul Laffitte.

On a analysé la partie AMX des spectres de résonance magnétique nucléaire (RMN¹H) obtenus avec une série de phénothiazines-2.10 substituées. Les résultats préliminaires sont en accord avec les conclusions d'une étude diélectrique antérieure. On conforte ainsi l'hypothèse initiale [1] qui reliait à différentes conformations les différentes activités pharmacologiques des molécules étudiées.

Dans le but de vérifier les résultats d'une précédente étude diélectrique [2] des phénothiazines-2.10 substituées, molécules de formule générale

S
N
X
R

on a entrepris l'analyse conformationnelle par RMN ^1H des dérivés rapportés dans le tableau I.

TABLEAU I

Composé	Numéro (*)	X	R
Aminopromazine............	1	H	$CH_2-CH[N(CH_3)_2]-CH_2-N(CH_3)_2$
Chlorpromazine.............	2	Cl	$CH_2-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2$
Lévomépromazine...........	3	OCH_3	$CH_2-CH(CH_3)-CH_2-N(CH_3)_2$
Oxomémazine (dioxo-5.5).....	4	H	$CH_2-CH(CH_3)-CH_2-N(CH_3)_2$
Prométhazine...............	5	H	$CH_2-CH(CH_3)-N(CH_3)_2$

(*) Dans le texte on utilisera désormais ce numéro au lieu et place du composé correspondant.

Pour ce faire on a utilisé ces bases en solution à 20 % dans $(CD_3)_2SO$ additioné de $(CH_3)_4Si$ comme référence interne. Les spectres ont été enregistrés à la température ambiante sur le spectrographe « Caméca » 250 MHz du Comité interuniversitaire de liaison et d'accès aux méthodes physiques pour l'Analyse chimique.

On rapporte ici les résultats concernant la partie AMX de ces spectres qui correspond à la chaîne alkylamine.

Pour chaque fragment moléculaire étudié, numéroté selon la convention : N (10) – C (1') – C (2') [N (5')] – C (3') – N (4'), on trouve dans le tableau II les déplacements chimiques (δ), exprimés en parties par million, avec, entre parenthèses, la multiplicité du signal.

TABLEAU II

Déplacements chimiques et multiplicité des signaux pour les protons de la chaîne alkylamine (balayage, 3 000 Hz)

Composé	C (1')H	C (2')H	C (2')CH_3	C (3')H_2	N (5') [$(CH_3)_2$]	N (4') [$(CH_3)_2$]
Aminopromazine.....	3,78 (dd) (*)	2,96 (mc)	–	2,31 (d)	2,23 (s)	2,14 (s)
	4,05 (dd)	–	–	–	–	–
Chlorpromazine......	3,91 (t)	1,78 (q)	–	2,31 (t)	–	2,09 (s)
Lévomépromazine....	3,63 (dd)	2,30 (mc)	0,91 (d)	2,10	–	2,12 (s)
	3,99 (dd)	–	–	–	–	–
Oxomémazine........	4,18 (dd)	2,21 (mc)	0,78 (d)	2,05	–	2,10 (s)
	4,46 (dd)	–	–	–	–	–
Prométhazine........	3,71 (dd)	2,95 (mc)	0,97 (d)	–	–	2,12 (s)
	4,07 (dd)	–	–	–	–	–

(*) On a adopté la symbolique suivante : s, singulet; d, doublet; t, triplet; q, quintuplet; dd, double doublet; mc, massif complexe.

1. PROTONS PORTÉS PAR C (1'). — Sauf pour **2** il y a inéquivalence des protons ce qui implique une configuration figée autour de la liaison N (10) – C (1'). Cependant cette conformation figée n'est pas toujours la même car les deux protons de **4**, contre un seulement dans les autres cas, résonnent pour des valeurs de champ plus faibles que celles observées avec **2**. Cela sous-entend que, selon le composé étudié, un ou deux protons sont sensibles à l'effet paramagnétique de l'hétérocycle. On peut donc déjà distinguer les deux fragments de conformation, **a** et **b**, rapportés sur la figure 1.

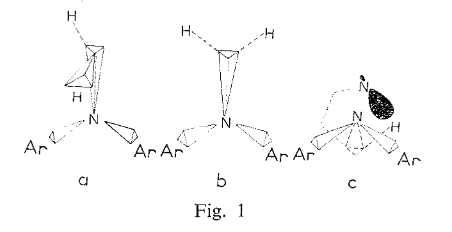


Fig. 1

Ces conformations sont de type H extra [3] car rien ne permet encore de distinguer une éventuelle conformation **c** de type H intra telle, pourtant, que nous l'avions décrite [2] pour **1**. Pour ce composé, en effet, les valeurs relevées peuvent correspondre à l'une ou l'autre des conformations **a** ou **c**. Dans ce dernier cas le blindage de l'un des protons serait dû à l'anisotropie par coplanéité de la paire libre portée par N (4').

2. PROTONS PORTÉS PAR C (2'). — Ici encore on relève une libre rotation pour **2**. On doit d'ailleurs préciser que, par construction, cette libre rotation n'est possible que lorsque la molécule est dans la position étalée décrite par les radio-cristallographes [[4] à [6]]. Pour ce qui est du proton H, on notera son déblindage dans les cas de **1** et **5**; ceci est consécutif à l'anisotropie de l'azote porté par C (2'). Quant au δ des protons du groupement CH_3, il confirme, pour **4**, une structure repliée seule compatible avec l'effet diamagnétique du cycle. On peut alors définir les nouveaux fragments conformationnels **d** et **e** rapportés sur la figure 2.

CH3
CH3
H
H
N
N
Ar
Ar
Ar
Ar
d
e

Fig. 2

3. CONSTANTES DE COUPLAGE J_{ij}. — Hormis avec **2** les protons portés par C (1′) et (C (2′) donnent un spectre AMX. Dans le tableau III on a réuni les valeurs des constantes de couplage.

Il ressort de ce tableau que les valeurs mesurées sont en accord avec les conformations H extra décrites ci-dessus, du moins en ce qui concerne **3**, **4** et **5**, car, quelle que soit la conformation, on observe toujours les mêmes dispositions, AX *gauche* et MX *trans*, pour les protons AMX de ces composés. L'inversion relevée dans le cas de **1** est, par contre, incompatible avec ces conformations car elle entraîne, par construction, une position du groupement N (5′) [$(CH_3)_2$] qui le soumet à l'effet diamagnétique du cycle. Cela est contraire aux résultats expérimentaux du tableau II. On doit donc envisager une conformation H intra pour **1**.

TABLEAU III

Constantes de couplage, J_{ij} (*balayage*, 300 Hz)

Composé	J_{AM}	J_{AX}	J_{MX}
Aminopromazine......	14,5	7,1	4,5
Lévomépromazine.....	14,0	4,5	7,6
Oxomémazine.........	14,4	4,3	8,1
Prométhazine.........	14,0	4,9	8,4

4. PROTONS PORTÉS PAR C (3′). — L'effet diamagnétique du cycle sur les protons en C (3′) de **4** est en accord avec une conformation repliée de la chaîne.

5. PROTONS DES GROUPEMENTS CH_3 PORTÉS PAR N (5′). — On remarquera que la valeur de δ, dans le cas de **1**, peut être due à un effet légèrement paramagnétique du cycle, ce qui n'est possible que pour une conformation H intra.

En conclusion, la spectrographie RMN 250 MHz à la température ambiante montre l'existence de conformations figées dans le cas des dérivés phénothiaziniques C (2′) substitués, ce que n'avaient pu faire les travaux antérieurs ([7]) effectués à 60 MHz. Les valeurs de δ pour les protons de la chaîne alkylamine sont, par ailleurs, en accord avec l'existence en solution de conformations différentes selon le produit étudié. On peut, ainsi, distinguer les trois conformations rapportées sur la figure 3.

Néanmoins, ces mêmes premiers résultats ne permettent pas d'affirmer la présence simultanée d'isomères de conformation. Il apparaît, cependant, que des produits d'activité pharmacologique principale différente ont des conformations différentes. Dès lors, sachant

Fig. 3

qu'aucune phénothiazine n'est biologiquement unipotente, n'est-il pas logique d'envisager une multiplicité de conformères en solution? La spectrographie RMN à 250 MHz n'apportera de réponse à cette question qu'après une étude en température et une étude de la partie ABCD du spectre, travaux qui feront l'objet de prochaines publications.

(*) Séance du 21 octobre 1974.

(1) J. Barbe, *Relations structure-activité*, Edifor, Paris, 1974.
(2) J. Barbe, A. Blanc et J. Hurwic, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 1071.
(3) J. P. Malrieu et B. Pullman, *Theoret. Chim. Acta*, 2, 1964, p. 293.
(4) B. Busetta et P. Marsau, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 692.
(5) J. J. H. Mac Dowell, *Acta crystallogr.*, 25 B, 1969, p. 2175.
(6) M. R. Dorignac-Calas et P. Marsau, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1806.
(7) M. Azzaro, A. Cambon, F. Gouezo et R. Guedj, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 1977.

J. B. : *Laboratoire de Chimie minérale, U. E. R. de Pharmacie, 27, boulevard Jean-Moulin, 13385 Marseille-Cedex 4;*

A.-M. C.-M. : *Laboratoire de Physique, U. E. R. de Pharmacie, 27, boulevard Jean-Moulin, 13385 Marseille-Cedex 4.*

CRISTALLOCHIMIE. — *Préparation et structure cristalline du chromate double de fer et de césium anhydre, composé de la série* $M^IM^{III}(XO_4)_2$. Note (*) de MM. **André Bonnin, Juan Diaz-Caceres, Pierre Gravereau** et **Antoine Hardy**, présentée par M. Jean Wyart.

$CsFe(CrO_4)_2$ a été préparé à 130°C à partir du chromate de césium et d'une solution de chromate ferrique. Il cristallise dans le système orthorhombique. Son groupe spatial est P *n m a*, les paramètres sont $a = 15,950$ Å, $b = 5,560$ Å; $c = 8,312$ Å et Z = 4. La structure déterminée par isotypie avec $CsCr_3O_8$ a été affinée tridimensionnellement par un algorithme à simplexe conduisant à R = 0,080; elle est constituée de feuillets perpendiculaires à l'axe [100], espacés de $a/2$. Ces feuillets sont formés de chaînes $n[Fe(CrO_4)_2]$ parallèles à l'axe [010]. Ils sont reliés par les atomes de césium.

Au sein de l'ensemble des composés $M^IFe(CrO_4)_2$, $n\,H_2O$ (M^I = Na, K, Rb, Cs, NH_4, Tl et $n = 0, 1, 2$) dont nous avons entrepris l'étude tant chimique (1) que cristallographique [(2) à (6)] la série anhydre $M^IFe(CrO_4)_2$ présente des analogies structurales intéressantes avec celle des composés $M^ICr(CrO_4)_2$ (M^I = Li, Na, K, Rb, Cs, Tl^I), étudiée par K. A. Wilhelmi (7).

Les premières approches radiocristallographiques laissaient supposer une isotypie de nos composés d'ammonium, de rubidium (variétés β) et de césium avec $CsCr_3O_8$ (8). En fait les études plus complètes sur monocristaux ont permis de trouver pour $NH_4Fe(CrO_4)_2$ β et $RbFe(CrO_4)_2$ β une structure tridimensionnelle de type $Tl^ITl^{III}(CrO_4)_2$ (9). Il nous est alors apparu nécessaire de préciser la cristallochimie de $CsFe(CrO_4)_2$.

Pour mettre en évidence ce nouveau composé nous avons exploré le plan $Cs_2O/Fe_2O_3 = 1$ (en mole) du tétraèdre de représentation du système quaternaire Cs_2O, Fe_2O_3, CrO_3, H_2O.

$CsFe(CrO_4)_2$ est obtenu à 130°C à partir d'un système dont la composition centésimale est Cs_2O, 7,13; Fe_2O_3, 4,06; CrO_3, 17,76; H_2O, 71,05. Une solution de chromate ferrique de composition convenable et du bi-chromate de césium constituent les produits de départ. La réaction qui s'effectue en tube scellé de verre dure 8 jours à 130°C. $CsFe(CrO_4)_2$ apparaît sous forme d'une poudre microcristalline dont certains cristaux sont d'une taille suffisante pour une étude radiocristallographique. Les monocristaux de couleur rouge translucide appartiennent au système orthorhombique. Ils ont la forme d'une aiguille dont l'axe de croissance est [010]. La dimension moyenne est de 100 μm. Aucun clivage particulier n'est observé. Les valeurs des paramètres de la maille affinées au moyen du programme SPSRM 379 (10) sont :

$$a = 15,950 \pm 0,005 \text{ Å}; \qquad b = 5,560 \pm 0,005 \text{ Å}; \qquad c = 8,312 \pm 0,002 \text{ Å}.$$

La densité expérimentale $d = 3,76$ implique quatre groupements formulaires par maille (Z = 4); la densité calculée dans ces conditions est $d_x = 3,79$.

Les règles d'existence des raies de diffraction $k+l = 2n\,(0\,k\,l)$ et $h = 2n\,(h\,k\,0)$ sont caractéristiques des groupes spatiaux P *n m a* et P $n\,2_1\,a$. L'hypothèse d'isotypie avec $CsCr_3O_8$ a été effectuée dans le groupe spatial P *n m a* retenu par Wilhelmi.

Les intensités des réflexions ($h\,k\,l$) ont été recueillies par voie photographique sur des rétigrammes de Rimsky réalisés par la méthode dite « à cône constant », avec intégration.

Des valeurs relatives des intensités ont été obtenues à l'aide d'une échelle étalon. Sur 1 156 taches indépendantes possibles, 396 ont été dépouillées. Seule la correction du facteur de Lorentz-polarisation a été effectuée, car le rayonnement utilisé (Mo K_α), la dimension du cristal et les valeurs relatives des intensités des taches permettent de négliger les corrections d'absorption et d'extinction secondaire.

Les facteurs de diffusion utilisés sont ceux proposés par D. T. Cromer et J. T. Waber ([11]), extrapolés dans le cas de l'ion Cr^{6+}. Pour l'ion O^{2-} nous avons utilisé les valeurs calculées par Masayasu Tokonami ([12]). Les corrections de dispersion anomale ont été effectuées.

Pour la recherche de la structure nous avons procédé par isotypie avec $CsCr_3O_8$ ([8]), composé ayant la même symétrie, le même groupe spatial, des paramètres voisins ainsi que le même nombre de groupements formulaires par maille.

Tableau

		x	$(10^4.\sigma_x)$	y	$(10^4.\sigma_y)$	z	$(10^4.\sigma_z)$	B (Å²)	$(10^2.\sigma_B)$
Cs........	4 *c*	0,2108	(01)	0,25	–	0,0038	(04)	1,982	(07)
Fe........	4 *c*	0,9478	(03)	0,25	–	0,2616	(07)	1,313	(10)
Cr_1.......	4 *c*	0,0790	(04)	0,75	–	0,1394	(08)	1,211	(11)
Cr_2.......	4 *c*	0,3871	(04)	0,75	–	0,0401	(07)	1,293	(11)
O_1........	4 *c*	0,6665	(22)	0,75	–	0,2593	(48)	3,109	(76)
O_2........	4 *c*	0,1812	(21)	0,25	–	0,4030	(42)	2,213	(58)
O_3........	4 *c*	0,0218	(16)	0,25	–	0,4644	(30)	1,167	(48)
O_4........	4 *c*	0,3868	(20)	0,25	–	0,4531	(33)	1,456	(48)
O_5........	8 *d*	0,3744	(13)	0,9980	(38)	0,1524	(28)	2,008	(38)
O_6........	8 *d*	0,0282	(14)	0,5065	(28)	0,1831	(28)	2,486	(43)

Nous avons obtenu une valeur du coefficient classique $R = \sum | KF_0 - | F_c | | / \sum FK_0$ égale à 20 %. Dans le stade de l'affinement nous avons utilisé une méthode originale d'évaluations optimales des inconnues d'un système statistique non linéaire ([13]). Pour les 396 taches indépendantes observées l'affinement se stabilise pour R = 0,080.

Une tentative de poursuite de l'affinement a été effectuée dans le groupe non centrosymétrique $P\,n\,2_1\,a$ puisque les tests de Wilson, compte tenu de conditions défavorables (site particulier du césium, disparité des pouvoirs diffusants), ne permettent pas de trancher entre les deux groupes possibles. Nous n'avons pas observé d'améliorations sensibles et la description est conservée dans les groupes $P\,n\,m\,a$. Nous avons calculé, avec le schéma proposé, les intensités des 760 taches indépendantes possibles mais non observées : 13 valeurs seulement sont du même ordre de grandeur que l'intensité minimale dépouillée, les autres valeurs sont inférieures.

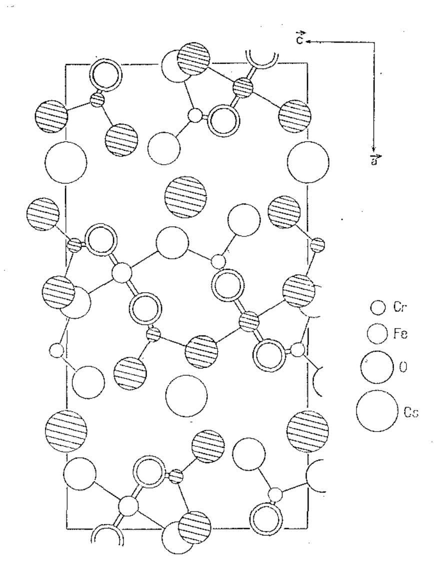
Dans le tableau ci-dessus nous indiquons les paramètres atomiques et les coefficients d'agitation thermique obtenus et leurs écarts types.

La figure représente une vue schématique de la structure selon l'axe [010]. La structure est composée de feuillets perpendiculaires à l'axe [100], espacés de $a/2$. Ces feuillets sont formés de chaînes $n\,(Fe\,(CrO_4)_2)$ parallèles à l'axe [010].

Le fer se trouve au centre d'un octaèdre déformé (FeO_6). Chacun de ses sommets est partagé avec un tétraèdre (CrO_4) de façon qu'il n'y ait pas d'arête commune. Les tétraèdres (CrO_4) partagent trois de leurs oxygènes avec trois octaèdres différents. Le

quatrième oxygène participe directement à l'environnement du césium. Les atomes de césium assurent la liaison entre les feuillets. Leur environnement est de 14 oxygènes à des distances comprises entre 2,90 et 3,63 Å, la distance moyenne étant de 3,35 Å.

Des mesures de susceptibilités magnétiques ont permis de montrer que le fer est à l'état de « haut spin » soit avec cinq électrons 3 *d* célibataires. Dans le cadre de la théorie de Pauling son environnement octaédrique résulterait donc d'une hybridation $sp^3\,d^2$. Cet octaèdre est légèrement déformé et on observe pour les angles O – Fe – O des écarts avec l'angle droit de 3 à 6°. La distance moyenne Fe – O de 2,02 Å est comparable à celles trouvées dans les autres structures de la série $M^IFe(CrO_4)_2, n\,H_2O$.



Vue schématique de la structure de $CsFe(CrO_4)_2$ selon l'axe $\vec{\mathbf{b}}$.

Notre composé présente deux types de tétraèdres. Le premier type correspond aux tétraèdres ayant la même position par rapport au fer que dans les composés hydratés (angle Fe – O – Cr = 132°). Le deuxième type présente une « rotation » qui se traduit par une valeur plus élevée de l'angle Fe – O – Cr (148°). Les tétraèdres du premier type présentent une faible dispersion angulaire autour de la valeur idéale de 109,4° (de 108,6 à 110,5°). Le deuxième par contre présente une forte dispersion (101,7 à 113,6°). Les distances Cr – O trouvées dans notre composé ont une valeur moyenne de 1,62 Å en accord avec celle trouvée pour $CsCr(CrO_4)_2$.

Dans la série des composés anhydres $M^IFe(CrO_4)_2$ nous sommes donc en mesure d'affirmer l'existence d'au moins quatre types structuraux :

— Un type de structure en feuillets avec les composés monocliniques $NaFe(CrO_4)_2$, $KFe(CrO_4)_2$, $TlFe(CrO_4)_2\,\alpha$. Faute de monocristaux exploitables l'isotypie avec KCr_3O_8 [7] devra être précisée par diffractométrie de poudre.

— Un type orthorhombique de structure tridimensionnelle avec $NH_4Fe(CrO_4)_2\,\beta$ [4], $RbFe(CrO_4)_2\,\beta$ [5] et $TlFe(CrO_4)_2\,\beta$ isotype de $Tl^ITl^{III}(CrO_4)_2$ [9].

– Un type monoclinique (pseudo-orthorhombique) de structure en feuillets avec $NH_4Fe(CrO_4)_2$ α et $RbFe(CrO_4)_2$ α dont la détermination précise sur monocristaux est en cours d'étude.

– Enfin le type orthorhombique $CsFe(CrO_4)_2$ dont la structure en feuillets, isotype de celle de $CsCr_3O_8$, a pu être précisée par ce travail.

Les calculs nécessaires ont été effectués au C. I. R. C. E. (Centre de Calcul du C. N. R. S.).

(*) Séance du 30 septembre 1974.

(1) A. Bonnin, *Thèse*, Rennes, 1970.
(2) A. Hardy et P. Gravereau, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 1304.
(3) P. Gravereau et A. Hardy, *Acta Cryst.*, B, 28, 1972, p. 2333.
(4) A. Hardy et F. Gaboriaud, *Acta Cryst.*, B, 28, 1972, p. 2329.
(5) A. Bonnin, A. Hardy et E. Garnier, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 1381.
(6) V. Debelle, P. Gravereau et A. Hardy, *Acta Cryst.*, B, 30, 1974, p. 2185.
(7) K. A. Wilhelmi, *Diss.*, Stockholm, 1966.
(8) K. A. Wilhelmi, *Arkiv for Kemi*, 26, 1966, p. 141.
(9) P. A. Koz'min et M. D. Surazhskaya, *Zh. Strukt. Khim.*, 9, 1968, p. 917.
(10) F. Bibian et M. Tournarie, *Word list of cristallographic computer programs*, 3e éd., D. P. Shoemaker, M. I. T. Cambridge, Massachussetts, U. S. A.
(11) D. T. Cromer et J. T. Waber, 1964, Los Alamos Scientific Laboratory Report LA-3056.
(12) Masayasu Tokonami, *Acta Cryst.*, 19, 1965, p. 486.
(13) M. Tournarie et A. Hardy, *Comptes rendus*, 274, série B, 1972, p. 128.

A. B. :
Laboratoire de Chimie minérale,
Département de Chimie minérale et Métallurgie,
I. N. S. A.,
35031 *Rennes-Cedex;*
J. D. C., P. G. et A. H. :
Laboratoire de Cristallochimie minérale,
Groupe de Recherche de Chimie physique de la combustion,
Université,
40, *avenue du Recteur-Pineau,*
86022 *Poitiers.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Réactions chimiques entre la silice et le nitrure d'aluminium.* Note (*) de MM. **Jean-Paul Torre** et **Alain Mocellin**, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

Des comprimés de poudre d'AlN ont été traités 70 h à 1700°C en présence de silice, sous courant d'azote. Au voisinage des zones interfaciales, on observe d'abord la formation des phases α-Al_2O_3 et β-Si_3N_4. Il y a ensuite réaction entre celles-ci pour produire notamment un composé dont la formule serait voisine de 2 Si_3N_4-3 Al_2O_3. Ce dernier ne semble subsister qu'en présence d'un excès d'oxygène.

Les réactions entre nitrures covalents et oxydes ont été peu étudiées. Le système Si_3N_4-Al_2O_3 suscite cependant depuis peu un certain intérêt et l'existence de plusieurs phases comportant les quatre éléments a été reconnue. En particulier, l'alumine est soluble en fortes proportions dans le réseau du nitrure de silicium [(1), (2)] et à l'inverse, du silicium et de l'azote peuvent être simultanément incorporés dans l'alumine (3).

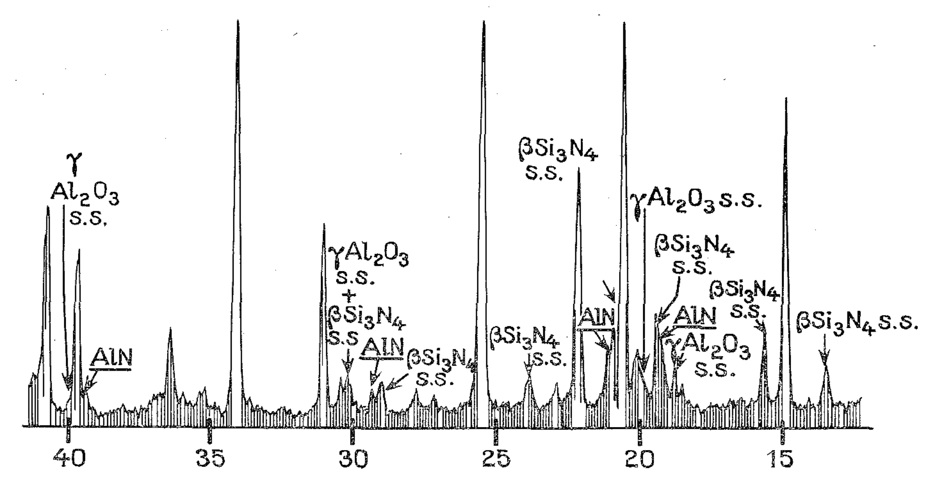


Fig. 1. — Spectre de diffraction X, au voisinage d'AlN.

En l'absence d'informations chimiques précises à son sujet, nous avons entrepris l'étude du système AlN-SiO_2 sous atmosphère d'azote, de manière à compléter les résultats obtenus à partir de nitrure de silicium et d'alumine et de préciser les conditions de stabilité et d'existence des diverses phases quaternaires du système Si-Al-O-N.

Des enregistrements de spectres de diffraction X utilisant la radiation K_α du cobalt ont été faits sur des échantillons obtenus à partir de poudres commerciales de silice amorphe pure à 99,9 % et de nitrure d'aluminium pur à 99 %. Afin de faciliter les observations et l'identification des différentes phases susceptibles de se former, nous avons préparé des couples de diffusion en plaçant un comprimé de nitrure d'aluminium au cœur d'un enrobage de silice que nous avons pressé à froid sous 2 T/cm². Les couples ont été introduits lentement dans un four à résistance de molybdène, maintenus pendant 10 h à 1 500°C puis portés et maintenus 70 h à 1 700°C, dans un courant d'azote. La zone affectée par les

réactions entre AlN et SiO_2 a une épaisseur de l'ordre de 500 μ. Elle est peu densifiée et se situe de part et d'autre de l'interface initial entre les deux composés. Aucune indication d'échanges gazeux entre cette zone et le milieu extérieur, tels que gonflements ou fissuration, n'a été notée. Les figures 1 et 2 donnent une idée des spectres de diffraction X enregistrés parallèlement à l'interface initial, du côté du nitrure et de la silice respectivement.

Sur l'un et l'autre de ces spectres, les raies les plus intenses correspondent à l'alumine α. Du côté du nitrure on note entre autres, la présence des interférences caractéristiques des solutions solides d'alumine dans le nitrure de silicium β et de nitrure de silicium dans l'alumine γ [([1])-([3])], ainsi que celles du nitrure d'aluminium. De même, du côté de la silice on trouve les raies de cristobalite α, de la mullite, de la solution solide β-Si_3N_4 et d'une phase que nous conviendrons d'appeler phase X, déjà observée par d'autres auteurs

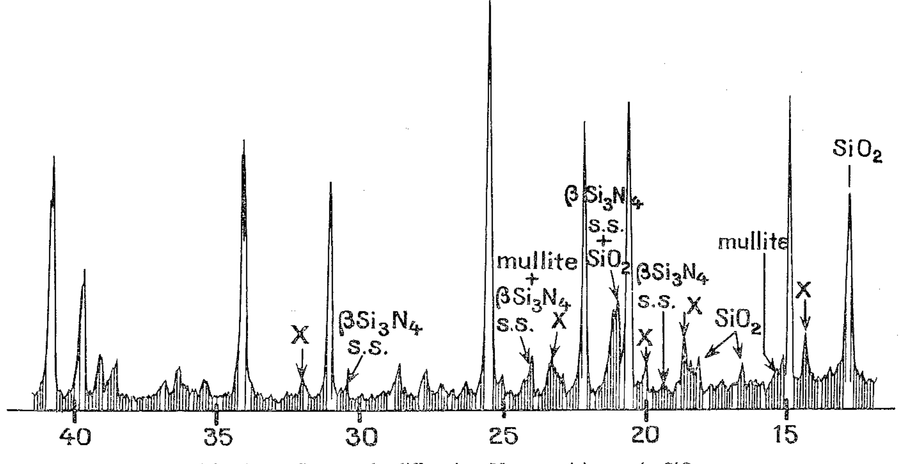
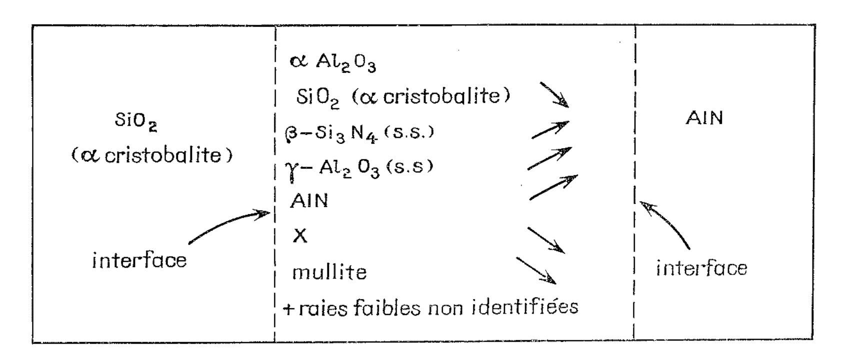


Fig. 2. — Spectre de diffraction X, au voisinage de SiO_2.

Elle apparaît en coexistence avec la solution solide β-Si_3N_4, au cours de réactions de courte durée entre le nitrure de silicium, et l'alumine α ([2]), ou le métakaolin ([4]). Elle aurait une composition chimique voisine de 2 Si_3N_4. 3 Al_2O_3 et serait stable en présence d'un excès d'oxygène ([2]). Nous avons mentionné son absence d'échantillons ayant reçu des traitements thermiques de plus longue durée ([3]). Enfin, aucune trace d'oxynitrure (Si_2N_2O) n'a été



décelée. Le tableau précédent résume qualitativement les observations. Les diverses phases sont classées par ordre d'importance relative décroissante et les flèches indiquent le sens de variation des intensités des raies caractéristiques de certaines d'entre-elles, suivant la position dans les échantillons. Nous n'avons pu déterminer avec précision la position des interfaces par rapport aux surfaces extérieures.

L'ensemble de ces résultats peut être interprété selon le schéma réactionnel suivant, dont les deux étapes essentielles sont : la formation des phases α-Al_2O_3 et β-Si_3N_4, puis la dissolution mutuelle de ces phases l'une dans l'autre. En effet, au moment de l'obturation de la porosité des comprimés par frittage de leurs couches externes de silice, une certaine quantité de gaz ayant la composition de l'atmosphère circulant dans le tube laboratoire du four a été emprisonné. Au niveau de l'interface entre SiO_2 et AlN, la phase gazeuse est donc constituée d'azote ($p_{N_2} \approx 1$ atm) et d'oxygène ($p_{O_2} \approx 10^{-5}$ à 10^{-4} atm). Sa composition est thermodynamiquement suffisante pour provoquer un début d'oxydation du nitrure d'aluminium ([5]). L'azote ainsi libéré peut alors agir sur la silice et produire de l'oxynitrure Si_2N_2O avec dégagement d'oxygène, lequel est à nouveau consommé par AlN. Or, l'absence d'oxynitrure dans nos échantillons prouve qu'une réaction supplémentaire se produit, et l'on peut en définitive proposer le cycle :

$$\begin{array}{lcl} 8\,AlN + 6\,O_2 & \rightarrow & 4\,Al_2O_3 + 4\,N_2 \\ 3\,N_2 + 6\,SiO_2 & \rightarrow & 3\,Si_2N_2O + (9/2)\,O_2 \\ \underline{N_2 + 3\,Si_2N_2O} & \rightarrow & \underline{2\,Si_3N_4 + (3/2)\,O_2} \\ 8\,AlN + 6\,SiO_2 & \rightarrow & 4\,Al_2O_3 + 2\,Si_3N_4 \end{array}$$

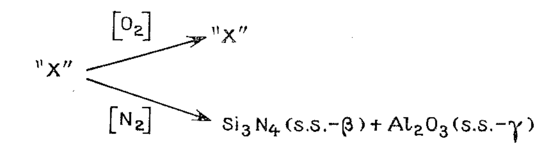
Cette écriture montre que, conformément à l'observation, le bilan chimique ne fait pas intervenir d'espèces gazeuses, et explique les concentrations élevées d'alumine observées à l'issue des expériences. L'absence de densification des comprimés dans la zone d'interaction, résulte des dégagements locaux d'oxygène et d'azote. Enfin, en régime permanent, on a dans cette zone (pour T : 1 700°C et $p_{N_2} \approx 1$ atm); 10^{-15} atm $< p_{O_2} < 10^{-14}$ atm. Ces deux valeurs limites correspondent respectivement aux équilibres AlN/Al_2O_3 ([5]) et Si_2N_2O/Si_3N_4 ([6]).

La seconde étape de l'évolution chimique de nos échantillons, concerne le couple α-Al_2O_3/β-Si_3N_4. Il y a simultanément formation de la seule phase intermédiaire connue dans ce système, et dissolution partielle de l'alumine dans le réseau du nitrure :

$$\begin{array}{lcl} 3\,Al_2O_3 + 2\,Si_3N_4 & \rightarrow & \text{«X»} \quad (^2), \\ \beta\text{-}Si_3N_4 + \alpha\text{-}Al_2O_3 & \rightarrow & Si_3N_4\ (\text{s. s.-}\beta). \end{array}$$

L'oxygène libéré par l'action de l'azote sur la silice, permet à la phase « X » de rester stable au voisinage de cette silice, ce qui confirme des observations antérieures ([2]). D'autre part, la présence de plus en plus importante à mesure que l'on s'éloigne de la silice, des solutions solides β-Si_3N_4 et γ-Al_2O_3, confirme le fait que la première, si elle se forme, ne subsiste pas en présence d'un excès d'oxygène à haute température ([2]). Il semble qu'en atmosphère nitrurante, la solution solide γ-Al_2O_3 ([3]) soit la seule phase quaternaire

stable du système Si-Al-O-N, en équilibre avec la solution solide β-Si_3N_4. Ainsi, en résumé :



Enfin, on peut attribuer à des réactions secondaires, que nous n'avons pas cherché à inventorier exhaustivement, telle la formation de mullite à partir de corindon et de silice, l'apparition de raies de diffraction X de faible intensité.

Cette étude a été effectuée avec l'aide financière de la D. R. M. E. (contrat n° 73/558).

(*) Séance du 9 septembre 1974.

(1) K. H. JACK et W. I. WILSON, *Nature phys. Sci.*, 238, 1972, p. 28.
(2) Y. OYAMA et O. KAMIGAITO, *Yogyo-Kyokai-Shi*, 80, 1972, p. 327.
(3) J.-P. TORRE et A. MOCELLIN, *Proceedings of the 6th Symposium on special ceramics*; *Stoke-on-Trent*, juillet 1974 (à paraître).
(4) S. WILD, *Ibid.*
(5) JANAF, *Thermochemical tables*, 1965.
(6) I. COLQUHOUN, S. WILD, P. GRIEVESON et K. H. JACK, *Proc. Brit. Ceram. Soc.*, 22, 1973, p. 207.

École Nationale Supérieure des Mines,
Centre des Matériaux,
B. P. n° 114,
91102 *Corbeil-Essonnes.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouvelles synthèses de sélénolothiophènes et de sélénolo-sélénophènes.* Note (*) de MM. **Bernard Capron** et **Claude Paulmier**, présentée par M. Georges Champetier.

L'action de l'oxychlorure de sélénium sur les acides thiényl- et séléniényl-3 propénoïques en présence de pyridine conduit à des hétérocycles à noyaux fusionnés sélénophéniques. Ces acides se comportent différemment vis-à-vis du chlorure de thionyle.

Krubsack et Higa ont synthétisé des benzothiophènes par cyclisation à l'aide du chlorure de thionyle d'acides propanoïques et propénoïques. Ils ont, en outre, étudié le mécanisme de la réaction [(1), (2), (3)]. Wright (4) a montré que le processus s'applique à des acides [thiényl-2]-3 propénoïques et accède, ainsi, à des thiéno [3.2-*b*] thiophènes. Cette réaction a été étendue à d'autres acides [5), (6)]. Pour notre part nous avons montré que l'on pouvait préparer des sélénolo [3.2-*b*] thiophènes, sélénolo [2.3-*b*] et thiéno [2.3-*b*] thiophènes diversement substitués, notamment par un groupe aldéhydique (7).

Nous présentons les premiers résultats relatifs à l'action de l'oxychlorure de sélénium sur ces mêmes acides propénoïques **1** et **2**. La réaction est effectuée dans le chlorobenzène, en présence de pyridine, à l'ébullition pendant 30 h. Nous n'observons pas la formation d'un mélange de chlorures d'acide, comme c'est le cas avec le chlorure de thionyle. Ici, nous ne mettons en évidence qu'un seul produit de cyclisation.

CH=CH—COOH
CH=CH—COOH
1
2
$SeOCl_2$
C_5H_5N
C_6H_5—Cl
X=S et Se

3 X=S (F=145°C)
4 X=Se (F=182°C)
5 X=S (F=166°C)
6 X=Se (F=184°C)

Il y a décarboxylation et chloration totale de l'hétérocycle. On sait que $SeOCl_2$ est un agent chlorant plus puissant que $SOCl_2$. Ceci explique bien la nature des produits formés. Cependant, si $SeOCl_2$ est un agent oxydant également plus fort, on ne peut affirmer qu'il est responsable de la décarboxylation.

Le rendement de la cyclisation est compris entre 50 et 60 %. Outre l'absence de signaux protoniques en RMN, la structure est confirmée par spectrographie de masse et par déchloration à l'aide du cuivre dans l'acide propionique des composés **3** et **5**. On accède, ainsi, aux hétérocycles fondamentaux **7** et **8** avec des rendements de 60 %.

Se S **7** Se S **8**

Leur synthèse a déjà été effectuée par d'autres voies [(8), (9)]. L'exploration de cette nouvelle réaction est poursuivie au laboratoire. Nous appliquons le processus à d'autres acides propénoïques porteurs d'un substituant hétérocyclique.

(*) Séance du 30 septembre 1974.

(1) A. J. KRUBSACK et T. HIGA, *Tetrahedron Letters*, 1968, p. 5149.
(2) A. J. KRUBSACK et T. HIGA, *Tetrahedron Letters*, 1972, p. 4823.
(3) A. J. KRUBSACK et T. HIGA, *Tetrahedron Letters*, 1973, p. 125.
(4) W. B. WRIGHT Jr., *J. Het. Chem.*, 9, (4), 1972, p. 879.
(5) S. WAKAGAWA, J. OKUMURA, F. SAKAÏ, H. HOSHI et T. NAÏTO, *Tetrahedron Letters*, 1970, p. 3719.
(6) S. GRONOWITZ et B. MALTESSON, *Acta Chem. Scand.*, 26, (7), 1972, p. 2892.
(7) B. CAPRON, C. PAULMIER et P. PASTOUR, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 167.
(8) YA. L. GOLD'FARB, V. P. LITVINOV et S. A. OZOLIN, *Iziv. Akad. Nauk S. S. S. R. Ser. Khim.*, 1968, p. 1419.
(9) A. BUGGE, *Acta Chem. Scand.*, 23, 1969, p. 1823.

Laboratoire de Chimie organique,
« hétérocycles »,
Faculté des Sciences et des Techniques,
76130 *Mont-Saint-Aignan.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *La férétine, alcaloïde peptidique du* Feretia apodanthera *Del.* (*Rubiacées*). Note (*) de MM. **François Bailleul** et **Pierre Delaveau**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Des feuilles du *Feretia apodanthera* Del. ont été isolés deux alcaloïdes peptidiques. Le premier est identique à l'adouétine Z isolée du *Waltheria americana* (Sterculiacées). Le second, qui n'a pas encore été décrit, a été nommé férétine.

Poursuivant l'étude chimique du *Feretia apodanthera* Del. ([1]), nous avons isolé des feuilles deux alcaloïdes par un procédé classique : extraction par le chloroforme en milieu ammoniacal suivi de chromatographie sur colonne de silice. Le rendement est de 3,90 g d'alcaloïdes totaux bruts pour 1,8 kg de matière première. On prépare ainsi 260 mg d'un alcaloïde A_1 et 380 mg d'un alcaloïde A_2.

L'alcaloïde A_1, obtenu cristallisé dans le cyclohexane, présente les caractéristiques physiques suivantes : $[\alpha]_{578}$ $-139°$ ($CHCl_3$; $c = 1$), F 123°C (appareil Büchi), ultraviolet$_{max}^{EtOH}$ 230 mμ, infrarouge$_{max}^{KBr}$: $-CONH-$ à 3 300, 1 650, 1 510 cm^{-1}, $-C-O-C-$ à 1 230 cm^{-1}. Spectre RMN ($CDCl_3$) δ $1{,}95.10^{-6}$ (3 H, s, $N(CH_3)$), $6{,}8\text{-}7{,}6.10^{-6}$ (m, protons aromatiques et $-CONH-$). Spectre de masse : *m/e* 70 (73 %), 91 (36 %), 120 (27 %), 134 (100 %), 135 (84 %), 224 (5 %), 286 (5 %), 308 (10 %), 594 (53 %) et M^+ : 685 (16 %).

Analyse élémentaire : trouvé %, C 69,3 ; H 6 ; N 9,75 ; O 13 ; calculé pour $C_{41}H_{43}O_5N_5$: C 70 ; H 6,4 ; N 9,9 ; O 12.

TABLEAU

Fragmentation de l'alcaloïde A_1

Fragment	Formule de l'ion	*m/e*
A.	*a* : $C_6H_5-CH_2-CH=N^+HCH_3$	134
	b : M−91	594
B.	$C_6H_5-CH=CH-C\equiv O^+$	131
E.	$\overset{+}{N}=CH$ (cycle)	70
C.	$C_6H_5CH_2-CH=NH_2^+$	120
D.	$[HO-C_6H_4-CH=CH-NH_2]^+$	135

Le spectre de masse de cet alcaloïde permet d'envisager une structure de type peptidique ([2]). Il possède, en effet, outre un pic moléculaire $M^+ = 685$, six ions pouvant correspondre à cinq fragments A, B, C, D, et E définis pour tous les alcaloïdes cycliques. Il présente deux pics très intenses à *m/e* 134 et M^+-91 indiquant que le fragment A est la N méthylphényl-alanine. A *m/e* 131, 120 et 135 apparaissent les ions caractéristiques des fragments B, C et D correspondant respectivement à la β-hydroxyleucine, la phénylalanine et la *p*-hydroxystyrylamine. A *m/e* 70 est situé le pic caractéristique de l'acide aminé

supplémentaire, la proline (tableau). On observe, en outre, des ions correspondant au regroupement de plusieurs fragments : B et D à *m/e* 224, D et C à *m/e* 308, A, E et B à *m/e* 286.

Les données apportées par les spectres ultraviolet, infrarouge et RMN permettent de confirmer la structure de cet alcaloïde. En effet le spectre ultraviolet possède une forte absorption terminale due aux cycles aromatiques. Le spectre infrarouge présente des bandes caractéristiques dues aux groupes –CONH– à 3 300, 1 650 et 1 510 cm^{-1}. A 1 240 cm^{-1} apparaît une bande correspondant à une liaison C–O–C de type éther de phénol. Enfin le spectre RMN présente à $1{,}9.10^{-6}$ le singulet d'un groupe $N(CH_3)$ et entre 6,8 et $7{,}6.10^{-6}$ un ensemble de signaux correspondant aux cycles benzéniques et aux groupes –CONH– ([2]).

Connaissant ainsi les cinq fragments A, B, C, D et E, la structure de l'alcaloïde A_1 s'établit comme suit (*fig.*). :

R=H : Feretine (A_1)
R=CH_3 : Adouetine Z (A_2)

Alcaloïdes du *Feretia apodanthera* Del.

Ce composé, qui à notre connaissance n'a pas encore été décrit, reçoit le nom de férétine.

L'alcaloïde A_2, obtenu cristallisé dans le cyclohexane, présente les caractéristiques physiques suivantes : $[\alpha]_{578}$ –183° ($CHCl_3$; c = 1), F 135-140°C. Spectres ultraviolet et infrarouge identiques à ceux de la férétine. Spectre RMN ($CDCl_3$) δ 2,00 et $2{,}35.10^{-6}$ (6 H, 2 s, $-N(CH_3)_2$). Spectre de masse : *m/e* 70, 91, 120, 131, 135, 148, 224, 300, 308, 608 et M^+ 699.

Cet alcaloïde ne diffère du précédent que par la présence d'une amine tertiaire dans le fragment A qui devient la N diméthylphénylalanine (*fig.*). Ceci est confirmé par la présence dans le spectre de masse d'un pic majeur à *m/e* 148 au lieu de *m/e* 134 dans le cas de la férétine ([3]). De plus le spectre de RMN présente à 2 et $2{,}35.10^{-6}$ deux singulets correspondant chacun à trois protons qui peuvent être attribués au groupe $N(CH_3)_2$. L'un des méthyles est déplacé sous l'influence du champ diamagnétique du noyau benzénique ([4]). Cet alcaloïde est identique à l'adouétine-Z précédemment isolée du *Waltheria americana* L. (Sterculiacées) ([5]).

A côté du *Feretia apodanthera* Del. (tribu des *Gardeniœ*) la présence d'alcaloïdes peptidiques chez une Rubiacée n'a été signalée jusqu'à présent que dans une seule espèce : *Canthium euryoïdes* de la tribu des *Vangueriœ* ([6]).

MM. Q. Bognounou et E. Randrianjohany (Centre voltaïque de Recherche Scientifique, Ouagadougou) nous ont procuré les feuilles du *Feretia apodanthera* Del., M[lle] M. Païs (C.N.R.S., Institut de Chimie des Substances Naturelles, Gif-sur-Yvette) nous a permis de comparer nos résultats avec ceux qu'elle avait obtenus dans le cas de l'adouétine-Z, M. A. Cavé (Faculté de Pharmacie, Châtenay-Malabry) nous a facilité la réalisation des spectres de masse et de RMN.

(*) Séance du 14 octobre 1974.

(1) P. Delaveau, B. Koudogbo, F. Bailleul, Q. Bognounou et E. Randrianjohany, *Comptes rendus*, 279, série C, 1974, p. 613.

(2) M. Païs et F. X. Jarreau, *Peptide alkaloids in Chemistry and biochemistry of aminoacids, peptides and proteins*, Marcel Dekker, ed., New York, 1971, p. 127.

(3) J. Marchand, M. Païs, X. Monseur et F. X. Jarreau, *Tetrahedron*, 25, 1969, p. 937.

(4) J. Marchand, *Contribution à la détermination de la structure des alcaloïdes peptidiques* (*Thèse de Doctorat ès-sciences*, Orsay, 1970).

(5) M. Païs, J. Marchand, F. X. Jarreau et R. Goutarel, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 1145.

(6) G. Boulvin, R. Ottinger, M. Païs et G. Chiurdoglu, *Bull. Soc. chim. Belge*, 78, 1969, p. 583.

Laboratoire de Phytopharmacologie
et Biologie,
Faculté de Pharmacie,
4, *avenue de l'Observatoire,*
75006 *Paris.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Obtention d'imines à partir de cétones et de N-éthylhexabutyldistannazane*. Note (*) de MM. **André Roubineau** et **Jean-Claude Pommier**, présentée par M. Henri Normant.

Les auteurs montrent que les N-alkylstannazanes réagissent sur les dérivés carbonylés pour conduire aux imines correspondantes. La réaction s'effectue par l'intermédiaire d'un produit d'addition qui a pu être caractérisé par réaction avec le chlorure d'acétyle, dont l'action conduit au dérivé diacétylé correspondant.

Les réactions d'amines primaires sur des dérivés carbonylés conduisent par une réaction équilibrée à la formation d'imine et d'eau [1] :

$$>C=O + H_2NR \rightarrow >C=N-R + H_2O.$$

Une élimination azéotropique de l'eau permet, en général, d'isoler l'imine correspondante [2].

Lorsque les deux hydrogènes de l'amine sont remplacés par deux groupes organométalliques, on peut obtenir également des imines avec des facilités relatives assez variables [3].

En série siliciée, un mélange de catalyseurs métalliques, une haute température et la pression sont nécessaires pour effectuer la réaction [4].

En chimie du germanium [5], ce type de comportement a été décrit récemment et semble plus favorable qu'en série siliciée.

En ce qui concerne les organostanniques, Davies et Kennedy [6] ont rapporté la formation d'imines à partir de stannazanes et d'acétaldéhyde ou de chloral.

Pour notre part, dans le cadre de notre étude des composés à liaison Sn-N avec les dérivés carbonylés, nous avons entrepris l'étude d'un certain nombre de cas de réactions de cétones avec le N-éthylhexabutyldistannazane.

Rappelons qu'avec les amines stanniques et les cétones, nous avions pu mettre en évidence deux types compétitifs de comportement : une addition sur le carbonyle conduisant à une énamine et une substitution sur le carbone en α du carbonyle donnant naissance à une cétone α-stannique (ou à son isomère O-stannique) [7].

Il était alors intéressant de comparer les réactions des stannazanes et des amines stanniques vis-à-vis des mêmes substrats.

Les résultats que nous avons obtenus montrent que, dans tous les cas que nous avons envisagés, la réaction n'est pas exothermique et qu'après chauffage, 15 h environ à 150° (ou au reflux de la cétone), on obtient l'imine correspondante avec des rendements variables (*cf.* tableau). Nous n'avons jamais observé de cétone α-stannique.

Ces observations expérimentales vont à l'encontre de celles obtenues avec les amines stanniques pour lesquelles, lorsque la réaction est athermique, il se forme une cétone α-stannique, alors qu'une réaction exothermique conduit à la formation d'énamine par l'intermédiaire d'un produit d'addition.

L'imine devant selon toute hypothèse se former selon une voie identique, comme cela a été montré au cours de la réaction de cétones et d'amines primaires ([8]), nous avons tenté de mettre en évidence un tel intermédiaire dont la présence avait été supposée par divers auteurs [([5]), ([6])].

TABLEAU

Cétone	Imine, Rdt
cyclohexanone (C=O)	cyclohexylidène=N–Et 50%
cyclopentanone (C=O)	cyclopentylidène=N–Et 50%
CH_3–C(=O)–CH_3	CH_3–C(=N–Et)–CH_3 52%
CH_3–C(=O)–CH_2–CH_3	CH_3–C(=N–Et)–CH_2–CH_3 66%
CH_3–CH_2–C(=O)–CH_2–CH_3	CH_3–CH_2–C(=N–Et)–CH_2–CH_3 71 %
2-Me-cyclohexanone (=O, Me)	2-Me-cyclohexylidène=N–Et 45%
2-Me-cyclopentanone (=O, Me)	2-Me-cyclopentylidène=N–Et 42%
CH_3–C(=O)–CH(CH_3)(CH_3)	CH_3–C(=N–Et)–CH(CH_3)(CH_3) 46%
CH_3–C(=O)–Ph	CH_3–C(=N–Et)–Ph 44%
(CH_3)(CH_3)CH–C(=O)–Ph	(CH_3)(CH_3)CH–C(=N–Et)–Ph 18%
CH_3–C(=O)–C(CH_3)$_3$	CH_3–C(=N–Et)–C(CH_3)$_3$ 15%

Pour cela, nous avons suivi l'évolution d'un mélange stœchiométrique de stannazane et de cétone par infrarouge et RMN. Aucune modification n'apparaît au mélange des réactifs. Par contre, après 1 h à température ordinaire, la bande $\nu_{C=O}$ a disparu et le spectre

de RMN est modifié, alors que l'imine n'est pas encore formée. Ceci est en faveur d'un intermédiaire d'addition :

$$\equiv Sn-\underset{\displaystyle Et}{\underset{|}{N}}-Sn\equiv + \ \rangle C=O \ \rightarrow \ \rangle C(OSn\equiv)-\underset{\displaystyle Et}{\underset{|}{N}}-Sn\equiv$$

Si à ce stade de la réaction on traite par le chlorure d'acétyle, toutes les liaisons Sn—O et Sn—N sont rompues et on obtient un composé comportant à la fois une fonction amide et une fonction ester selon

$$\rangle C\langle^{OSn\equiv}_{\underset{\displaystyle Et}{\underset{|}{N}}-Sn\equiv} + 2\,CH_3COCl \ \rightarrow \ 2\equiv SnCl + \ \rangle C\langle^{O-COCH_3}_{\underset{\displaystyle Et}{\underset{|}{N}}-COCH_3}$$

Cette expérience effectuée avec la butanone nous a permis d'obtenir l'amide ester correspondant caractérisé par ses spectres infrarouge et de RMN ainsi que par son analyse centésimale : $\nu_{C=O}$ amide : 1 650 cm^{-1}; $\nu_{C=O}$ ester : 1 700 cm^{-1}.

$$\underset{(a)\quad (d)}{CH_3-CH_2}\!\!\underset{(b)\ CH_3}{\ \ }\!\!\!>\!C\!<\!\!\begin{array}{l}OCOCH_3\ (c)\\ \underset{\displaystyle \underset{(e)\ (a')}{CH_2CH_3}}{\underset{|}{N}}-COCH_3\ (c)\end{array}$$

$\delta_a = 0{,}97.10^{-6}$,
$\delta_{a'} = 1{,}04$ » ,
$\delta_b = 1{,}85$ » ,
$\delta_c = 2{,}16$ » ,
$\delta_d = 3{,}16$ » ,
$\delta_e = 3{,}72$ » .

Analyse : Calculé %, C 59,70; H 9,45; O 23,88; N 6,96; trouvé %, C 59,61; H 9,32; O 23,89; N 7,03.

On peut donc penser que la formation d'imine passe par l'intermédiaire du produit d'addition ce qui est confirmé par la diminution de rendement observé avec des cétones encombrées. Nous rejoignons donc ici le comportement des amines stanniques qui ne conduisent à une énamine *via* la formation du produit d'addition que si le carbonyle n'est pas trop encombré. Par contre, dans ce dernier cas, si le produit d'addition ne se forme pas, on observe une substitution par arrachement d'hydrogène alors que ceci ne se produit pas avec le stannazane. Il semble donc que celui-ci soit moins basique qu'une amine stannique tout en restant suffisamment nucléophile pour effectuer une réaction d'addition sur le carbonyle. Ceci pourrait s'expliquer à la fois par un amollissement de l'azote à cause de la présence des deux groupes stanniques qui le rendraient plus nucléophile que basique et d'autre part, par une décompression stérique de l'azote du fait de la longueur de la liaison Sn—N qui repousse les groupes stanniques encombrants loin de l'azote. Ceci permet d'obtenir des imines dans des cas où les amines stanniques ne conduisaient qu'à la substitution (méthyl-2 cyclohexanone, méthyl isopropylcétone, etc.).

Ces hypothèses sont actuellement en cours de vérifications dans d'autres cas de compétition substitution-élimination, le stannazane devant orienter plus vers la substitution que les amines stanniques.

(*) Séance du 9 septembre 1974.

([1]) H. SCHIFF, *Ann. Chem.*, 131, 1864, p. 118. M. M. SPRUNG, *Chem. Rev.*, 26, 1940, p. 297. R. W. LAYER, *Chem. Rev.*, 63, 1963, p. 489.

([2]) R. B. MOFFETT et W. M. HOEHN, *J. Am. Chem. Soc.*, 69, 1947, p. 1792. R. GREWE, R. HAMANN, G. JACOBSEN, E. NOLTE et K. RIECKE, *Ann. Chem.*, 581, 1953, p. 85; R. B. MOFFETT, *Org. Synth.*, Coll. 4, 1963, p. 605; M. FREIFELDER, *J. Org. Chem.*, 31, 1966, p. 3875.

([3]) T. SAKAKIBARA, T. HIRABAYASHI et Y. ISHII, *J. Organometal. Chem.*, 46, 1972, p. 231.

([4]) R. CALAS, N. DUFFAUT et J. P. DUPIN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 449.

([5]) M. RIVIERE-BAUDET, *Thèse*, Toulouse, 1972.

([6]) A. G. DAVIES et J. D. KENNEDY, *J. Chem. Soc.*, (C), 1971, p. 68.

([7]) J. C. POMMIER et A. ROUBINEAU, *J. Organometal. Chem.*, 50, 1973, p. 101.

([8]) R. L. REEVES, *The Chemistry of the Carbonyl Compounds*, 1, Ed. S. PATAI, John Wiley and Sons, New York, 1966, p. 601.

Laboratoire de Chimie organique
et Laboratoire de Chimie
des Composés organiques du silicium
et de l'étain,
associé au C. N. R. S.,
Université de Bordeaux I,
351, *cours de la Libération,*
33405 *Talence.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude en spectrométrie de masse de dicétones-δ et de polycétones-δ.* Note (*) de Mme **Jacqueline Férard**, Mlle **Régine Ropert**, MM. **Maurice Keravec** et **Pierre-François Casals**, présentée par M. Henri Normant.

Les spectres de masse de 22 dicétones-1.5 et de 12 polycétones-1.5 (tri, tétra, penta, hexa et heptacétones) ont été enregistrés à 12 et 70 eV. Les principales fragmentations : capture d'hydrogène en γ, fragmentation de Mc Lafferty, scissions de cyclobutanols, rupture de liaisons au niveau des carbonyles et en βγ, sont discutées.

Ayant entrepris une étude photochimique des polycétones-δ en vue d'une modélisation des réactions de photodégradation de certains polymères cétoniques [(1), (2)] il nous a semblé opportun de mener en parallèle une étude en spectrométrie de masse [analogie des transpositions « Mc Lafferty » (3) et « Norrish II » (4), (5)]. Alors que les

Dicétones-δ

I II III IV V VI

érythro VIIa
thréo VIIb
érythro VIII

IX X XI XII XIII XIV XV XVI XVII XVIII XIX XX XXI

Fig. 1

dicétones α (6), β (7), γ (8) et ε (9) ont donné lieu à de nombreuses études en spectrométrie de masse, les dicétones-δ et polycétones-δ n'ont fait l'objet d'aucun travail systématique (10). Les composés polycarbonylés-δ présentent pourtant une particularité structurale intéressante : la présence d'un autre groupe carbonyle en α de l'hydrogène impliqué dans le mécanisme de Mc Lafferty ou dans la formation de cyclobutanols (11). Compte tenu de l'effet défavorable observé en transposition photochimique de « Norrish II » d'un groupe électro attracteur en α de l'hydrogène transféré (12), l'étude de l'influence d'un groupe carbonyle en spectrométrie de masse se justifie.

Polycétones-δ

Fig. 2

Nous avons étudié ([13]) les dicétones (I) à (XXI) (*fig.* 1) et les polycétones-δ (XXII) à (XXXII) (*fig.* 2). Nous avons décrit par ailleurs la synthèse de certains de ces composés [([14]), ([15])] et une étude plus complète est en cours ([16]).

I. TRANSFERT D'HYDROGÈNES EN γ DES CARBONYLES. — *Cas des dicétones*-1.5 [(I) à (XXI)]. — 1° Les fragmentations issues de tous les transferts possibles des divers hydrogènes en γ disponibles sont observées et constituent des processus assez favorisés même si l'hydrogène γ transféré est en α de l'autre groupe carbonyle ce qui photochimiquement

Fig. 3

(Norrish II) constitue une circonstance défavorable [([12]), ([17])]. Lorsqu'il y a le choix entre le transfert de deux hydrogènes, l'un en α d'un groupe carbonyle, l'autre dans un groupe alkyle, les pics résultant de ces deux transferts sont d'intensités comparables.

2° Lorsque l'un des groupes carbonyle est cyclanique, les deux fragmentations différentes montrées sur la figure 3 sont possibles. La voie (1) est nettement favorisée, sauf lorsque le second carbonyle est conjugué à un noyau aromatique. L'abondance de l'ion acétophénone est alors toujours prépondérante [cas de (IV), (VIII), (X), (XV), (XVII)].

Le tableau fournit (en pour-cent du p. b.) les abondances des ions relatifs aux voies 1 et 2 (*fig.* 3) compte tenu de la rétention de charge sur la partie alcénique.

TABLEAU

Dicétone	(IX) (%)	(X) (%)	(XI) (%)	(XVI) (%)	(XVII) (%)	(XVIII) (%)
Voie 1...........	37	5	90	64	14	108
Voie 2...........	19	60	37	35	92	40.

3° La stabilisation benzylique du radical de la voie 1 lorsque R' = phényle apparaît en comparant les valeurs de (IX) et (XI), de (XV) et (XVII) et de (VII), (VIII) et (XXI).

4° Une caractéristique marquante du spectre de toutes les δ-dicétones et δ-polycétones est la présence fréquente de *m/e* = 55 intense [> 80 % du p. b. pour (XXVIII), (XXIX), (XXXI)]. Les mesures de haute résolution montrent que dans le cas des dicétones non cyclaniques ce pic est dû à l'ion $C_3H_3O^+$. L'apparition de ce fragment peut s'expliquer par la capture d'un hydrogène en γ (*fig.* 4) selon un mécanisme déjà invoqué ([9]).

Fig. 4

5° La formation de cyclobutanols et leur scission peut expliquer l'apparition de l'ion stilbène dans le cas de (VII *a*), (VII *b*) et (VIII), de l'ion styrène dans le cas de (XI) et (XVIII), de l'ion cyclohexène pour (XIX) et de l'ion éthylène dans de nombreux cas.

Cas de polycétones [(XXII) *à* (XXXII)]. — Tous les transferts d'hydrogène en γ ou les fragmentations de Mc Lafferty possibles ne sont plus observés. En particulier pour toutes les polycétones linéaires étudiées aucun fragment provenant d'une fragmentation de Mc Lafferty induite par un groupe carbonyle interne ne peut être détecté, même à bas voltage, alors que les fragmentations produites par les carbonyles terminaux conservent des intensités comparables à celles des δ-dicétones. Les fragmentations de Mc Lafferty induites par le carbonyle central s'observent par contre pour les tricétones cycliques (XXIV), (XXV), (XXVI). L'inertie des carbonyles centraux est sans doute le résultat des exigences stériques du transfert des hydrogènes γ. Il est probable que la chaîne des polycétones-δ linéaires adopte une conformation hélicoïdale (suggérée par les effets de solvant en RMN) qui se maintient pendant la durée de vie des espèces excitées.

II. RUPTURE DE LIAISON EN βγ DU CARBONYLE. — Cette rupture conduisant à des ions de masse impaire est observée pour toutes les δ-dicétones et toutes les δ-polycétones étudiées ici. Contrairement aux fragmentations de Mc Lafferty, les coupures βγ se manifestent aussi bien pour les carbonyles centraux que pour les carbonyles terminaux dans les polycétones.

Une telle rupture en βγ d'un groupe carbonyle à déjà été observée dans le cas des dicétones-ε ([9]). Toutefois le mécanisme invoqué qui implique la capture d'un hydrogène en δ du carbonyle ionisé ne peut s'appliquer ici. Nous pensons qu'il s'agit d'une rupture directe (*fig.* 5) souvent confirmée par la présence du métastable.

Lorsqu'il y a concurrence dans une même molécule entre des carbonyles d'environnements différents, l'abondance des ions provenant des scissions βγ est dans l'ordre :

$$\mathrm{ArCO}- > \mathrm{CH_3COCH\Phi}- > \text{cyclanone}- > \mathrm{CH_3CO}- > \mathrm{PrCO}.$$

Fig. 5

III. Rupture au niveau du carbonyle. — L'abondance des ions provenant de cette fragmentation classique des cétones est toujours très élevée (pic de base) aussi bien pour les δ-dicétones que pour les δ-polycétones. Ici encore la rupture se manifeste aussi bien au niveau des CO internes que des CO externes.

IV. Élimination d'eau. — La perte de une, puis deux molécules d'eau (m^*) à partir de l'ion moléculaire est constante et l'abondance des ions correspondants croît avec le nombre de carbonyles.

(*) Séance du 23 septembre 1974.

(1) (*a*) J. C. Guillet et R. G. W. Norrish, *Proc. Roy. Soc.*, A 233, 1955, p. 153; (*b*) A. R. Monahan, *J. Polym. Sc.*, Part. A 1, 4, 1967, p. 2333; (*c*) G. H. Hartley et J. E. Guillet, *Macromolécules*, 1, 1968, p. 165.

(2) (*a*) J. P. Guillory et C. F. Cook, *J. Polym. Sc.*, II, Polym. Chem. Ed., 1973, p. 1927; (*b*) O. Cicchetti, *Adv. Polymer. Sci.*, 7, 1970, p. 70.

(3) F. W. Mac Lafferty, *Spectrographie de masse*, éd. française, Édiscience, Paris, 1969, chap. 8, p. 125.

(4) (*a*) C. H. Bamford et R. G. W. Norrish, *J. Chem. Soc.*, 1935, p. 1504; (*b*) R. G. W. Norrish et C. H. Bamford, *Nature*, 140, 1937, p. 195; (*c*) R. G. W. Norrish et P. P. Wagne, *Proc. Roy. Soc.*, A 284, 1965, p. 1.

(5) (*a*) N. J. Turro et D.S. Weiss, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 2185; (*b*) F. P. Boer, T. W. Shannon et F. W. Mac Lafferty, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 7239.

(6) (*a*) R. I. Reed et J. C. D. Brand, *Trans. Faraday Soc.*, 54, 1958, p. 478; (*b*) J. H. Bowie, R. G. Cooks, G. E. Gream et M. H. Laffer, *Aust. J. Chem.*, 21, 1968, p. 1247.

(7) (*a*) J. H. Bowie, D. H. Williams, S. O. Lawesson et G. S. Schroll, *J. Org. Chem.*, 31, 1966, p. 1384. (*b*) N. Schamp et M. Vandewalle, *Bull. Soc. Chim. Belges*, 75, 1966, p. 539.

(8) S. O. Lawesson, J. O. Madsen, G. Schroll, J. H. Bowie, R. Grigg et D. H. Williams, *Acta Chem. Scand.*, 20, 1966, p. 1129.

(9) J. Kossanyi et J. Kom-Mogto, *Org. Mass. Spectrom.*, 3, 1970, p. 721.

(10) B. Franck, V. Scharf et M. Schrameyer, *Angew. Chem.*, 86, 1974, p. 160.

(11) C. Djerassi et B. Zeeh, *Chem. and Ind.*, 1967, p. 358.

(12) (*a*) P. J. Wagner et G. S. Hammond, *Adv. in Photochem.*, 5, 1968, p. 21; (*b*) P. J. Wagner, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 1245.

(13) Les spectres ont été enregistrés à 12 et 70 eV sur l'appareil « AEI MS 30 » au Centre de Spectrochimie organique de l'Université de Paris VI. M. J. P. Morizur nous a prodigué de nombreux conseils.

(14) (*a*) J. Ferard, M. Keravec et P.-F. Casals, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 2111; (*b*) J. Ferard, M. Keravec et P.-F. Casals, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 1261; (*c*) J. Ferard et P.-F. Casals, *Tetrahedron Letters*, 29, 1974, p. 2483.

(15) Tous les composés étudiés ici ont des analyses élémentaires et des caractéristiques ultraviolette, infrarouge et RMN en accord avec la structure proposée.

(16) J. P. Morizur, P.-F. Casals, J. Ferard, R. Ropert et M. Keravec (à paraître).

(17) P.-F. Casals, Travaux à paraître.

Laboratoire de Physicochimie et Photochimie organiques,
Faculté des Sciences,
route de Laval,
72017 *Le Mans-Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les énolates lithiés : réactions aldoliques régiospécifiques.* Note (*) de M. **Marcel Gaudemar**, présentée par M. Henri Normant.

Les énolates lithiés des cétones dissymétriques, opposés aux aldéhydes ou aux cétones, permettent des réactions aldoliques régiospécifiques. Dans le cas de la duplication d'une cétone, les meilleurs résultats sont obtenus lorsque l'agent énolisant est le di-isobutylamidure de lithium dans le pentane. Le di-éthylamidure de lithium en milieu HMPT-benzène-éther est, par contre, préférable s'il s'agit d'une condensation mixte.

Dans une Note précédente ([1]) une méthode univoque de cétolisation mixte à partir des énolates lithiés des cétones *symétriques* a été indiquée. Le problème de la régiosélectivité des condensations de ce type avait été abordé sur un exemple *dissymétrique* (méthylpropylcétone), mais non résolu car la méthode de déprotonation choisie permettait l'équilibration des deux anions; bien que des cétolisations régiospécifiques soient possibles à partir des deux anions en équilibre, en revanche, dans le cas étudié (réaction avec Pr—CHO) les deux cétols régioisomères étaient observés en quantités comparables.

Nous avons, depuis, poursuivi la recherche de la solution; une conférence récente du Professeur G. Stork ([2]) nous incite à publier de nouveaux résultats.

Le problème de la cétolisation régiospécifique est résumé ci-dessous :

>CH(a)—C(=O)—CH(b)< (**1**) → >C(a)=C(O⊖)—CH(b)< (**2a**) —[>C=O, k_2]→ >C(O⊖)—C(a)—C(=O)—CH(b)< (**3a**)

2a ⇌ **2b** (k_1, AH)

>CH(a)—C(=O)—CH(b)< (**1**) → >CH(a)—C(O⊖)=C(b)< (**2b**) —[>C=O, k_3]→ >CH(a)—C(=O)—C(b)—C(O⊖)< (**3b**)

Les anions régioisomères **2** *a* et **2** *b* peuvent s'équilibrer :

— soit, au cours de leur préparation, par la cétone **1** qui joue le rôle de donneur de proton AH;

— soit, dès le début de la cétolisation, par le dérivé carbonylé >C=O antagoniste.

En revanche, nous avons montré ([1]) que les cétolates **3** *a* et **3** *b* ne s'isomérisaient pas dans nos conditions opératoires.

En conséquence, si l'on part d'un mélange **2** *a*+**2** *b*, on n'observera qu'un seul cétolate, **3** *a* par exemple, si $k_2 \gg k_3$, et deux cétolates si $k_2 \sim k_3$. Mais si un seul anion est présent au départ, **2** *a* par exemple, la réaction sera régiospécifique en faveur de **3** *a* dans deux cas : ou $k_2 \gg k_3$; ou bien $k_2 \sim k_3$, mais alors $k_2 \gg k_1$. Par contre, si $k_1 \sim k_2 \sim k_3$, un mélange de cétols sera observé même à partir d'un seul anion.

Nous avons effectivement rencontré tous ces cas de figure au cours des essais résumés dans le tableau.

TABLEAU

Cétone énolisée	Cétone ou aldéhyde antagoniste	Méthode	Cétol	Rdt %	N°
$CH_3-CO-Pr$	$CH_3-CO-Pr$	A	$\begin{matrix}CH_3\\Pr\end{matrix}\!>\!COH-CH_2-CO-Pr$	64	4
$CH_3-CO-Pr$	$Pr-CHO$	B	$Pr-CHOH-CH_2-CO-PR$ 45 % $Pr-CHOH-CH(Et)-CO-CH_3$ 55 %	77	5
$CH_3-CO-Et$	$CH_3-CO-Et$	C D	$\begin{matrix}CH_3\\Et\end{matrix}\!>\!COH-CH_2-CO-Et$	48 70	6 7
$CH_3-CO-i\text{-}Pr$	$CH_3-CO-i\text{-}Pr$	D	$\begin{matrix}CH_3\\i\text{-}Pr\end{matrix}\!>\!COH-CH_2-CO-i\text{-}Pr$	73	8
$CH_3-CO-Pr$	$CH_3-CO-Pr$	C D E	$\begin{matrix}CH_3\\Pr\end{matrix}\!>\!COH-CH_2-CO-Pr$	80 87 64	9 10 11
$\Phi-CH_2-CO-CH_3$	$\Phi-CH_2-CO-CH_3$	C D	$\begin{matrix}\Phi-CH_2\\CH_3\end{matrix}\!>\!COH-CH_2-CO-CH_2-\Phi$	52 43	12 13
$CH_3-CO-Pr$	$CH_3-CO-CH_3$	C D	$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!COH-CH_2-CO-Pr$	40 28	14 15
$CH_3-CO-Pr$	CH_3-CHO	C	$CH_3-CHOH-CH_2-CO-Pr$ 90 % $CH_3-CHOH-CH(Et)-CO-CH_3$ 10 %	31	16
$CH_3-CO-Pr$	$Pr-CHO$	C	$Pr-CHOH-CH_2-CO-Pr$ 90 % $Pr-CHOH-CH(Et)-CO-CH_3$ 10 %	33	17
		E	$Pr-CHOH-CH_2-CO-Pr$	60	18

Méthode A, Énolisation par NH_2Na, THF, à − 15°; condensation à − 60°; B, *Idem*, mais passage aux énolates lithiés par LiBr; C, Énolisation par $(i\text{-}Pr)_2NLi$, éther, à − 70°; condensation à − 70°; D, *Idem*, mais avec $(i\text{-}Bu)_2NLi$, pentane; E, *Idem*, mais avec $(Et)_2NLi$ ou $(i\text{-}Pr)_2NLi$, HMPT, benzène, éther, préparé suivant H. Normant.

Un mélange de type **2** *a*+**2** *b* a été préparé à partir de $Pr-CO-CH_3$ par $NaNH_2$, THF à −15°. La condensation à −60° avec une deuxième mole de $Pr-CO-CH_3$ est régiospécifique (n° 4, $k_2 \gg k_3$), alors que la réaction avec $Pr-CHO$ conduit aux deux cétols (n° 5, $k_2 \sim k_3$). L'empêchement stérique, auquel ce type de réaction est extrêmement sensible, permet d'expliquer ces résultats.

Les essais suivants ont été conduits à partir d'anions régiospécifiques. De tels anions ont déjà été préparés [([3])-([6])] et utilisés dans des réactions de substitution, mais pas dans des condensations aldoliques, à notre connaissance. Nous avons choisi la méthode de H. O. House ([4]) — un dialcoylamidure de lithium encombré déprotonne du côté le plus dégagé — pour passer de $R-CO-CH_3$ à $R-C(O^{\ominus})=CH_2$. La réaction de ce dernier avec $R-CO-CH_3$ est régiospécifique (n°s 6-11, $k_2 \gg k_3$). Les cétols **6** à **10** renferment moins de 3 % de leur régioisomère en $-CO-CH_3$. Le cétol **11**, pour l'obtention duquel l'amidure a été préparé par la méthode de H. Normant ([7]) en milieu HMPT, est pur.

Rappelons, à ce sujet, que les cétols décrits dans la littérature comme étant de type **6** à **11** sont impurs, ainsi que le montre l'analyse par RMN. C'est ainsi que le couplage de la méthylpropylcétone par les alcoolates magnésiens ([8]) ou de la méthyléthylcétone par les aminomagnésiens ([9]) donne, en réalité, des mélanges où l'isomère en $-CO-CH_3$ représente respectivement 25 et 7 %.

Nous avons ensuite condensé, dans l'éther, $Pr-C(O^{\ominus})=CH_2$ avec l'acétone; le cétol formé contient, là aussi, moins de 3 % de son régioisomère (n°14, $k_2 \gg k_3$). Par contre, toujours dans l'éther, si le même anion est opposé à CH_3-CHO ou à $Pr-CHO$, la réaction n'est plus régiospécifique (n°s 16 et 17, $k_1 \sim k_2 \sim k_3$). Elle le redevient, et avec un rendement bien meilleur, si l'on travaille en milieu HMPT, benzène éther (n° 18).

Les solutions suivantes au problème de la cétolisation régiospécifique sont donc proposées : déprotonation par $(i\text{-Bu})_2NLi$, pentane, s'il s'agit d'une autocondensation; déprotonation par $(Et)_2NLi$ ou $(i\text{-Pr})_2NLi$ en milieu HMPT, benzène, éther (ou pentane) s'il s'agit d'une hétérocondensation; la déprotonation et les opérations ultérieures doivent être réalisées à très basse température. Il se forme dans ces conditions un seul cétol, la soudure se faisant par le côté le moins encombré de la cétone dissymétrique de départ. Le cétol régioisomère du précédent devrait être obtenu en partant de l'autre anion préparé à partir de l'ester d'énol suivant H. O. House et coll. ([5]).

Nous terminerons par quelques observations faites au cours de ce travail.

Les cétones symétriques sont évidemment doublées dans d'excellentes conditions par notre méthode.

Pendant la déprotonation au moyen des alcoylamidures de lithium, des petites quantités de cétolate de duplication se forment, ce qui peut poser fortuitement un problème de séparation des produits obtenus par une hétérocondensation.

Les cétolates lithiés perdent LiOH, dès la température ambiante, avec formation *in situ* de la cétone α-éthylénique correspondante; cette cétone peut être utilisée directement dans une synthèse en plusieurs étapes, sans séparation préalable.

i-PrNHLi ne déprotonne pas les cétones, mais s'additionne au groupe carbonyle; après réaction avec $(CH_2)_3SiCl$, nous avons obtenu des produits du type $\gt C \lt^{NHiPr}_{OSi(CH_3)_3}$.

(*) Séance du 30 septembre 1974.

(1) M. Gaudemar, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 533.

(2) G. Stork, *Journées de Chimie organique*, 18-20 septembre 1974, Orsay.

(3) G. Stork, P. Rosen et N. L. Goldman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1961, p. 2965.

(4) H. O. House, L. J. Czuba, M. Gall et H. D. Olmstead, *J. Org. Chem.*, 34, 1969, p. 2324.

(5) M. Gall et H. O. House, *Organic Syntheses*, 52, p. 39, J. Wiley and sons, New York.

(6) H. O. House, R. A. Auerbach, M. Gall et N. P. Peet, *J. Org. Chem.*, 38, 1973, p. 514.

(7) H. Normant, T. Cuvigny et D. Reisdore, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 521.

(8) V. Grignard et M. Fluchaire, *Ann. Chim.*, 9, 1928, p. 1.

(9) J. Colonge, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1934, p. 1101.

Université Pierre et Marie Curie,
Laboratoire de Synthèse organométallique,
11, *quai Saint-Bernard,*
Bât. F,
75230 *Paris-Cedex*-05.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action du lithium sur les α-bromocétones. Une nouvelle voie d'accès aux cétones substituées.* Note (*) de MM. **Jacques-Émile Dubois**, **Pascal Fournier** et **Claude Lion**, présentée par M. Henri Normant.

L'action du lithium métallique sur les α-bromocétones conduit à l'énolate de lithium. L'alcoylation de ce dernier permet la synthèse de cétones substituées.

Dans le but d'obtenir des cétones très ramifiées, l'alcoylation de cétones de « squelettes intermédiaires » a fait l'objet de nombreuses études au laboratoire [(1), (2)]. Récemment, nous avons montré que l'introduction régiospécifique d'un groupe alcoyle sur une cétone était aisée, *via* la bromocétone, en utilisant les homocuprates d'alcoyllithium (2). Cette méthode de synthèse de cétones encombrées évite les problèmes d'orientation de la réaction d'alcoylation généralement rencontrés en opérant de la manière habituelle [(1), (3)]; en effet, l'énolate est formé de façon spécifique par un échange halogène métal dans cette réaction (4).

Dans cette Note, nous décrivons une variante de cette méthode. Nous montrons qu'il est possible d'obtenir directement l'énolate de la cétone par action du lithium métallique sur l'α-bromocétone (5). L'addition d'un halogénure d'alcoyle permet alors l'introduction régiospécifique d'un groupe alcoyle sur le squelette intermédiaire et conduit à la synthèse des cétones encombrées.

Dans un premier stade, nous avons synthétisé quelques cétones de « squelettes intermédiaires » (tableau I) qui, par action d'un équivalent de brome dans l'éther, conduisent

TABLEAU I

Synthèses des cétones intermédiaires

N°	Méthodes	Cétones	Rendements (%)	DEL (7) FO : $-C-C(=O)-C-$
1.	(a)	*i* PrCO *i* Pr	–	FO (2 000) (2 000)
2.	(b)	*t* BuCOEt	85	FO (3 000) (1 000)
3.	(c)	*t* BuCO *i* Pr	96	FO (3 000) (2 000)
4.	(b)	*t* AmCO *sec* Bu	72	FO (3 100) (2 100)
5.	(b)	Et_3CCO *sec* Bu	51	FO (3 300) (2 100)

(a) Produit commercial.

(b) Cétones obtenues par action d'un organomagnésien sur un chlorure d'acide en présence de sel de cuivre (8).

(c) Cétone obtenue par alcoylation de la pinacoline dans l'éther en présence d'amidure de sodium et d'iodure de méthyle.

aux α-bromocétones correspondantes avec de bons rendements (5b). L'action du lithium métallique sur ces α-bromocétones dans l'éther (6) fournit l'énolate de lithium que l'on fait réagir avec différents substrats (tableau II).

Il apparaît que si l'hydrolyse et la méthylation de l'énolate de lithium se font facilement dans l'éther, l'éthylation et l'isopropylation sont beaucoup plus difficiles. Nous avons donc opéré dans l'hexaméthylphosphotriamide (HMPT), milieu bien connu pour favoriser cette réaction [(9), (10)].

TABLEAU II

Action du lithium métallique sur les α-bromocétones. Alcoylation et réduction des énolates obtenus

Action du lithium sur les bromocétones de	Substrat	Solvant ([a])	Cétone obtenue (Rendement %) ([b])	DEL FO : $-\overset{\diagdown}{C}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\overset{\diagup}{C}-$
1.	MeI	Éther	*t* BuCO *i* Pr (94)	FO (3 000) (2 000)
1.	EtI	HMPT	*t* AmCO *i* Pr (50)	FO (3 100) (2 000)
1.	*i* PrI	HMPT	*i* $PrMe_2CCO$ *i* Pr (20)	FO (3 110) (2 000)
2.	MeI	Éther	*t* BuCO *i* Pr (59)	FO (3 000) (2 000)
3.	MeI	Éther	*t* BuCO *t* Bu (93)	FO (3 000) (3 000)
3.	EtI	HMPT	*t* AmCO *t* Bu (15)	FO (3 100) (3 000)
4.	H_2O	Éther	*t* AmCO *sec* Bu (97)	FO (3 100) (2 100)
4.	D_2O	Éther	*t* AmCOCDMeEt (50)	FO (3 100) (2 100)
4.	MeI	Éther	*t* AmCO *t* Am (45)	FO (3 100) (3 100)
5.	EtI	HMPT	$Et_3CCOCMeEt_2$ (14)	FO (3 300) (3 200)

([a]) Les expériences dans l'éther sont effectuées à la température ambiante; celles dans HMPT à 80°C.
([b]) Les rendements en cétones ont été calculés à partir des résultats de l'analyse par CPG des mélanges obtenus, l'autre composé principal étant la cétone de réduction.

L'action du lithium métallique sur une α-bromocétone est une nouvelle voie de formation de l'énolate correspondant. Elle est techniquement plus simple que celles des autres méthodes d'énolisation (3). Elle permet l'alcoylation et la réduction des α-bromocétones.

Cette méthode trouve cependant ses limites dans l'impossibilité d'introduire un groupe tertiaire dans la structure considérée.

(*) Séance du 7 octobre 1974.

(1) J. E. Dubois et A. Panaye, *Tetrahedron Letters*, 1969, p. 1501, *ibid.*, p. 3275.
(2) J. E. Dubois et C. Lion, *ibid.*, 1971, p. 177, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1377; *Tetrahedron*, 1974 (à paraître).
(3) H. O. House, *Modern Synthetic Reactions*, 2e édition; W. A. Benjamin, New York, N. Y., 1972, chap. 9.
(4) Nous avons montré que l'intermédiaire réactionnel est l'énolate de cuivre (2 *c*), *voir* G. H. Posner et J. Sterling, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95, 1973, p. 3076.
(5) Une réaction analogue a déjà été décrite avec le magnésium et le zinc. (*a*) S. Malmgren, *Chem. Ber.*, 36, 1903, p. 2608; (*b*) J. Colonge et J. Grenet, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1954, p. 1304; (*c*) J. E. Dubois et J. Itzkowitch, *Tetrahedron Letters*, 1965, p. 2839; (*d*) T. A. Spencer, R. W. Britton et D. Watt, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 5727.
(6) La réaction ne se fait pas dans le pentane.
(7) (*a*) J. E. Dubois, D. Laurent et H. Viellard, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 764; (*b*) J. E. Dubois et H. Viellard, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 900; (*c*) J. E. Dubois et D. Laurent, *ibid.*, 1969, p. 2449.

(8) J. E. Dubois, M. Boussu et C. Lion, *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 829. *Voir* les références citées par R. J. Anderson, C. A. Henrich et L. D. Rosenblum, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96, 1974, p. 3654.

(9) J. et J. F. Fauvarque, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 160.

(10) *Mode opératoire type.* A 10 mmoles d'α-bromocétone dans 30 ml d'éther anhydre on ajoute sous atmosphère d'argon et avec agitation magnétique environ 0,2 g (30 mmoles) de lithium filé. A la fin de la réaction, l'excès de lithium est séparé de la solution. (*a*) *Méthylation* : On ajoute 20 mmoles d'iodure de méthyle distillé à la solution et continue l'agitation pendant deux heures, puis hydrolyse et isole la cétone méthylée (tableau II). (*b*) *Éthylation et isopropylation* : Après avoir ajouté 30 ml d'HMPT sec au milieu réactionnel, on chasse sous vide (15/mmHg) en chauffant à 40/50°; puis on additionne 20 mmoles d'iodure d'alcoyle et chauffe à reflux pendant deux heures. Après refroidissement la solution est versée sur un mélange eau-glace. On acidifie et isole les cétones alcoylées (tableau II).

Laboratoire de Chimie organique physique
de l'Université de Paris VII,
associé au C. N. R. S.,
1, *rue Guy-de-la-Brosse,*
75005 *Paris.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Isocyanurates diméthylés*-1.3 *et arylés*-5. Note (*)
de MM. **André Étienne**, **Bernard Bonte**, **Georges Lonchambon** et **Jacques Roques**, présentée par M. Henri Normant.

Les isocyanurates diméthylés-1.3 et arylés-5 sont obtenus par réaction de l'isocyanate de méthyle avec le phényluréthanne et quelques-uns de ses dérivés substitués sur le noyau benzénique (méthyl-4 chloro-4, nitro-4, etc.).

Le produit de base, la diméthyl-1.3 phényl-5 trioxo-2.4.6 perhydrotriazine-1.3.5 réagit avec les organomagnésiens, pour donner les hydroxy-2 alkyl (ou aryl)-2 diméthyl-1.3 phényl-5 dioxo-4.6 perhydrotriazines-1.3.5. Les dérivés hydroxylés-2 et, respectivement, méthylé-2, éthylé-2 et benzylé-2 sont déshydratés par H_2SO_4 en les dérivés : méthylénique-2, éthylidénique-2 et benzylidénique-2. Cependant, seul le composé le plus simple, la méthylène-2 diméthyl-1.3 phényl-5 dioxo-4.6 perhydrotriazine-1.3.5 est isolable, tandis que les autres ne peuvent être obtenus que sous la forme d'hydrogénosulfates des formes énamines.

Poursuivant l'étude des dérivés triaziniques à potentialités herbicides [(1), (2), (3)], nous avons trouvé une méthode de préparation d'isocyanurates N-trisubstitués par des groupes alkyles et aryles.

Rappelons que les méthodes connues de préparation de ces produits sont : la cotrimérisation d'isocyanates d'alkyles et d'aryles (4), la réaction d'un cyanate alcalin avec un isocyanate d'aryle en présence d'un halogénure d'alkyle (5), ainsi que l'action de l'oxyde ou du méthylate de tributylétain sur les isocyanates d'alkyles et d'aryles [(6), (7)]. Ces procédés fournissent des mélanges de substances diversement N-substituées difficiles à séparer.

La possibilité d'obtenir de l'isocyanurate de triphényle par chauffage de l'isocyanate de phényle et du N-phényl carbamate d'éthyle, en présence de N-méthylmorpholine (8), nous a incités à tenter la réaction tout d'abord avec l'isocyanate de méthyle et le phényluréthanne. Ainsi, en chauffant (6 à 10 h à 130°) un mélange des réactifs précités et d'une petite quantité de triéthylamine, on isole (Rdt 90 %) l'isocyanurate de diméthyle-1.3 et de phényle-5 ou diméthyl-1.3 phényl-5 trioxo-2.4.6 perhydrotriazine-1.3.5, F_{inst} 146°, **1** *a*, ainsi que, en petite quantité, l'isocyanurate de triméthyle F_{inst} 178°, facilement séparable du milieu réactionnel par son insolubilité dans le benzène.

D'autres isocyanurates d'alkyles et d'aryles ont été préparés par la méthode sus-indiquée, mais ils seront décrits ultérieurement. Dans cette Note, on se limitera à mentionner quelques produits obtenus avec l'isocyanate de méthyle et les phényluréthannes substitués sur le noyau; ce sont les : *p*-tolyl-5 **1** *b*, (chloro-4 phényl)-5 **1** *c*, (dichloro-2.4 phényl)-5 **1** *d*, (nitro-2 phényl)-5 **1** *e*, (nitro-4 phényl-5) **1** *f*, (chloro-4 nitro-3 phényl)-5 **1** *g*, (éthoxy-carbonyloxy-4 phényl)-5 **1** *h*, diméthyl-1.3 trioxo-2.4.6 perhydrotriazines-1.3.5.

Signalons, pour mémoire, que les aryluréthannes utilisés sont obtenus par réaction du chloroformiate d'éthyle avec les amines aromatiques; toutefois, le composé **1** *i* est un dérivé du composé **1** *h* préparé avec la méthylamine en solution benzénique.

Quelques transformations du produit de base **1** *a* sont indiquées ci-après :

Ce composé est stable en milieu acide aqueux (HCl N), mais il est hydrolysé, à l'ébullition de la soude N, pour donner quantitativement le diméthyl-1.3 phényl-5 biuret,

$C_6H_5NHCON(CH_3)CONHCH_3$, F_{inst} 94°. Ce produit a déjà été préparé au laboratoire par réaction de la diméthyl-3.5 trioxo-2.4.6 perhydro-oxadiazine-1.3.5 avec l'aniline [3].

La réaction avec les organomagnésiens, dans l'éther, déjà effectuée avec l'isocyanurate de triméthyle [[1], [2]] a pu être réalisée. Le composé **1** *a*, en solution dans le toluène, réagit, à la température ordinaire, par le carbonyle en 2 pour donner des alcools, les hydroxy-2 diméthyl-1.3 phényl-5 dioxo-4.6 perhydrotriazines-1.3.5, substituées en 2 par des alkyles ou des aryles.

Ainsi, avec les chlorure, bromure et iodure de méthylmagnésium, on obtient le dérivé hydroxylé **2** *a* et le composé méthylénique correspondant **3** *a*. D'ailleurs, la déshydratation du mélange par distillation azéotropique avec le toluène conduit uniquement à la méthylène-2 diméthyl-1.3 phényl-5 dioxo-4.6 perhydrotriazine-1.3.5, **3** *a*. Inversement,

$ArNHCO_2C_2H_5 + 2\,CH_3NCO \xrightarrow[\text{TEA (130°)}]{-C_2H_5OH}$ **1**

Ar :
a) C_6H_5 b) $4\text{-}CH_3C_6H_4$ c) $4\text{-}ClC_6H_4$
d) $2,4\text{-}Cl_2C_6H_3$ e) $2\text{-}NO_2C_6H_4$ f) $4\text{-}NO_2C_6H_4$
g) $4\text{-}Cl\ 3\text{-}NO_2C_6H_3$ h) $4\text{-}C_2H_5OCO_2C_6H_4$ i) $4\text{-}CH_3NHCO_2C_6H_4$

2 : a) R=H b) $R=CH_3$ c) $R=C_6H_5$
3 : a) R=H
4 : a) R=H b) $R=CH_3$ c) $R=C_6H_5$

ce produit chauffé dans l'eau laisse déposer, à froid, le composé initial **2** *a*. D'autre part, l'énamine hétérocyclique **3** *a*, traitée par H_2SO_4 alcoolique, conduit à l'hydrogénosulfate de triméthyl-1.2.3 phényl-5 dioxo-4.6 tétrahydro-1 (ou 3).4.5.6 triazinium-1.3.5 **4** *a*.

L'action du bromure ou de l'iodure d'éthylmagnésium sur l'isocyanurate **1** *a* fournit l'alcool **2** *b*, lequel, chauffé dans le toluène, ne donne toutefois pas l'éthylidénique correspondant, comme l'homologue inférieur **2** *a*. En revanche, H_2SO_4 concentré déshydrate bien l'alcool **2** *b*, mais on isole le sel de la forme énamine, soit l'hydrogénosulfate d'éthyl-2 diméthyl-1.3 phényl-5 dioxo-4.6 tétrahydro-1 (ou 3).4.5.6 triazinium-1.3.5 **4** *b*. Ce sel, traité en milieu chloroformique par Na_2CO_3 cristallisé anhydre, libère le composé éthylidénique, lequel, très avide d'eau, s'hydrate au contact de l'air en l'alcool **2** *b*. Signalons qu'un chauffage prolongé de celui-ci dans le xylène dégrade le cycle triazinique pour aboutir, en prépondérance, à la méthyl-1 phényl-3 urée, $C_6H_5NHCONHCH_3$, et à l'isocyanate de méthyle.

Le bromure de benzylmagnésium donne le dérivé hydroxylé **2** *c*, lequel, traité par H_2SO_4 concentré, fournit par déshydratation le sel d'énamine **4** *c*. Ce sulfate, dans l'acétate d'éthyle, redonne aussi l'alcool de départ **2** *c*, en présence de Na_2CO_3 et d'air humide.

Quant au bromure de phénylmagnésium, il conduit à l'alcool phénylique **5**, lequel, avec H_2SO_4, fournit l'hydrogénosulfate de l'énamine **6**, réhydratable aussi en l'alcool **5**.

Enfin, l'action du magnésien de la *p*-bromo N-diméthylaniline, dans le tétrahydrofuranne, provoque une dégradation de l'isocyanurate **1** *a* pour fournir, par scission complète du cycle, le tris *p*-(N-diméthylamino) phénylcarbinol, dérivé hydroxylé du Violet cristallisé.

L'étude des sels des formes énamines précitées, ainsi que celle d'autres produits de transformation, préparés à partir des composés **2**, **3**, **5** et **6**, seront exposées ultérieurement.

Les résultats spectraux (RMN) sont en accord avec la structure de la diméthyl-1.3 phényl-5 trioxo-2.4.6 perhydrotriazine-1.3.5 **1** *a* : présence, en milieu $CDCl_3$, d'un singulet dû aux 6 protons des NCH_3 (δ 3,35) et d'un massif correspondant aux protons du C_6H_5 (δ 7,25); l'équivalence des 6 protons des NCH_3 se retrouve dans les spectres des isocyanurates **1** *b*, **1** *c*, **1** *d*, **1** *e*, **1** *f*, **1** *g*, **1** *h* et **1** *i*, singulet (δ = 3,25 à 3,4).

Pour les produits des réactions avec les magnésiens, la substitution en 2 ne modifie pas profondément les spectres RMN ($CDCl_3$) du cycle triazinique. En effet, les protons des NCH_3 sont équivalents chez les alcools **2** *a*, **2** *b*, **2** *c* et **5**. Il en est de même pour l'énamine **3** *a*, caractérisée par un singulet pour les 6 protons des NCH_3. (δ 3,20), un singulet (δ 3,70), dû aux protons méthyléniques et un massif (δ 7,35) pour C_6H_5.

En liaison avec ces travaux, signalons que l'isocyanurate de triphényle, trimère de l'isocyanate de phényle [8], est dégradé, à − 20°, par les chlorure, bromure et iodure de méthylmagnésium et par le bromure d'éthylmagnésium en diphénylurée, et, respectivement, en N-acétanilide et en N-phénylpropionamide.

La réactivité du carbonyle situé entre deux azotes N-méthylés nous a amenés à envisager la réaction des organomagnésiens avec une urée simple, la tétraméthylurée : celle-ci ne réagit pas à l'ébullition de l'éther, du benzène ou du tétrahydrofuranne, avec les magnésiens cités plus haut.

L'action des organomagnésiens sur les isocyanurates N-trisubstitués avec formation d'énamines à structure triazinique, qui fait l'objet de recherches en cours de notre part, est une extension de la réaction du même type, décrite récemment, avec les N, N-dialkylformamides [9].

CARACTÉRISTIQUES DES PRODUITS.

Diméthyl-1.3 *trioxo*-2.4.6 *perhydro triazines*-1.3.5 *arylées en* 5.

1 *a* Phényl-5 ($C_{11}H_{11}N_3O_3$), F_{inst} 146° (EtOH), F = 115-117° (C_6H_6) [7].
1 *b* *p*-Tolyl-5 ($C_{12}H_{13}N_3O_3$), F_{inst} 145° (EtOH).
1 *c* (Chloro-4 phényl)-5 ($C_{11}H_{10}N_3O_3Cl$), F_{inst} 155° (EtOH).
1 *d* (Dichloro-2.4 phényl)-5 ($C_{11}H_9N_3O_3Cl_2$), F_{inst} 203° (EtOH).
1 *e* (Nitro-2 phényl)-5 ($C_{11}H_{10}N_4O_5$), F_{inst} 167° (EtOH).
1 *f* (Nitro-4 phényl)-5 ($C_{11}H_{10}N_4O_5$), F_{inst} 255° (AcOH).
1 *g* (Chloro-4 nitro-3 phényl)-5 ($C_{11}H_9N_4O_5Cl$), F_{inst} 253° (AcOH).
1 *h* (Ethoxycarbonyloxy-4 phényl)-5 ($C_{14}H_{15}N_3O_6$), F_{inst} 130° (EtOH).
1 *i* (Méthylamino-carbonyloxy-4 phényl)-5 ($C_{13}H_{14}N_4O_5$), F_{isnt} 206° (EtOH).

Diméthyl-1.3 *phényl*-5 *dioxo*-4.6 *perhydro triazines*-1.3.5 *substituées en* 2.

2 *a* Hydroxy-2 méthyl-2 ($C_{12}H_{15}N_3O_3$), F_{inst} 142-144° (toluène).
2 *b* Hydroxy-2 éthyl-2 ($C_{13}H_{17}N_3O_3$), F_{inst} 184-186° (AcOEt).
2 *c* Hydroxy-2 benzyl-2 ($C_{18}H_{19}N_3O_3$), F_{inst} 200° (AcOEt).
5 Hydroxy-2 phényl-2 ($C_{17}H_{17}N_3O_3$), F_{inst} 160° (toluène).
3 *a* Méthylène-2 ($C_{12}H_{13}N_3O_2$), F_{inst} 174° (toluène).

Diméthyl-1.3 *phényl*-5 *dioxo*-4.6 *tetrahydro*-1 (*ou* 3).4.5.6 *triazinium*-1.3.5 *substitués en* 2 (*hydrogénosulfates de*).

4 *a* Méthyl-2 ($C_{12}H_{14}N_3O_2$, HSO_4), F_{inst} 248-250° (EtOH).
4 *b* Éthyl-2 ($C_{13}H_{16}N_3O_2$, HSO_4), F_{inst} 310-312° (dec).
4 *c* Benzyl-2 ($C_{18}H_{18}N_3O_2$, HSO_4), F_{inst} 306-308° (dec).
6 Phényl-2 ($C_{17}H_{16}N_3O_2$, HSO_4), F_{inst} 380-382° (dec).

(*) Séance du 14 octobre 1974.

(1) A. Étienne, G. Lonchambon et P. Giraudeau, *Comptes rendus*, 279, série C, 1974, p. 659.
(2) A. Étienne, G. Lonchambon, P. Giraudeau et G. Durand, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 795.
(3) A. Étienne et B. Bonte, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1974, p. 1497.
(4) E. C. Juenge et W. C. Francis, *J. Org. Chem.*, 26, 1961, p. 3334.
(5) P. A. Argabright et B. L. Phillips, *Tetrahedron Letters*, 1968, p. 5033.
(6) A. J. Bloodworth et A. G. Davies, *J. Chem. Soc.* (London), 1965, p. 6858.
(7) A. J. Bloodworth, A. G. Davies et S. C. Vasishtha, *J. Chem. Soc.* (London), C. 1968, p. 2640.
(8) I. C. Kogon, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 4911.
(9) C. Hansson et B. Wickberg, *J. Org. Chem.*, 38, 1973, p. 3074.

Conservatoire national des Arts et Métiers,
Laboratoire de Chimie industrielle,
292, *rue Saint-Martin,*
75141 *Paris-Cedex* 03.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de spiropyrannes en série dithiolique*-1.3. *Comparaison avec la série condensée benzodithiolique*-1.3. Note (*) de MM. **Pierre Appriou**, **Robert Guglielmetti** et **Francis Garnier**, présentée par M. Henri Normant.

Quelques spiropyrannes en série aryl-4 dithiolique-1.3 ont été synthétisés. Leurs propriétés photochromiques sont nettement inférieures à celles de leurs homologues condensés.

Nous avons décrit récemment la synthèse de spiropyrannes benzodithioliques photochromes ([1]). Afin d'étudier l'influence du cycle benzénique condensé à la partie hétérocyclique de « gauche » d'un spiropyranne sur la stabilité de la photomérocyanine obtenue par irradiation ultraviolette de ce dernier, il a été jugé intéressant d'aborder la synthèse de composés aryl dithioliques-1.3 non condensés homologues des composés benzodithioliques-1.3.

Leur structure générale est la suivante :

1

Pour atteindre ces substrats spiropyranniques **1**, il nous fallait partir soit des sels d'aryl-4 (ou de diaryl-4.5) alkyl (ou aryl) méthyl-2 dithiolylium-1.3 **2**, soit des anhydrobases correspondantes **3**.

2 3

En milieu basique, dans les conditions opératoires classiques en série azotée ([2]), nous nous heurtons aux mêmes problèmes que ceux rencontrés en série benzodithiolique ([1]). Nous avons donc opéré en deux étapes en isolant intermédiairement un perchlorate styrylique, celui-ci étant ensuite cyclisé sous l'action d'une base.

Cependant, l'action d'un aldéhyde de type salicylique sur un composé de type **2** ou **3** dans l'acide acétique en présence d'acide fort selon les modes opératoires utilisés en série benzodithiolique ne nous a pas permis d'obtenir le sel styrylique recherché avec un rendement satisfaisant. Nous avons alors opéré dans l'éther en présence d'acide chlorhydrique gazeux ([3]). Le mécanisme envisageable est le même que celui décrit précédemment ([1]).

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — Six spiropyrannes du type **1** ont été synthétisés.

Deux d'entre eux ont été obtenus au départ du composé **3** *a* ($R_4 = C_6H_5$; $R_5 = H$; $R_3 = C_6H_5$) (4), les quatre autres spiropyrannes ont été synthétisés à partir de sels du type **2**, ces derniers ayant été préparés par condensation d'acide thiopropionique avec différents substrats selon un mode opératoire décrit dans le cas des composés homologues où $R_3 = H$ (5). Les caractéristiques physiques des nouveaux composés **2** sont rassemblées dans le tableau I.

TABLEAU I

	R_3	R_4	R_5	F (°C)	Rdt (%)	RMN dans T. F. A.
2 *a*	CH_3	C_6H_5	H	112	35	$\delta H_5 = 8{,}60.10^{-6}$
2 *b*	CH_3	p-$C_6H_5-C_6H_4$	H	147	25	$\delta H_5 = 8{,}90.10^{-6}$
2 *c*	CH_3	C_6H_5	C_6H_5	165	30	–

Synthèse des perchlorates styryliques. — Dans un tricol de 150 ml, on ajoute 100 ml d'éther à un mélange de 5.10^{-3} moles d'un aldéhyde de type salicylique (ou à un mélange de 5.10^{-3} moles de **3** *a* $+ 5.10^{-3}$ moles d'aldéhyde $+ 5$ ml $HClO_4$ à 70 %) et on fait passer pendant 2 h un courant d'acide chlorhydrique gazeux sec en maintenant agitation et reflux.

Au bout de ce temps, le précipité obtenu est filtré, lavé à l'éther et séché. Les perchlorates styryliques sont obtenus avec des rendements quantitatifs.

Remarque. — Dans le cas du composé **2** *c*, on n'isole pas de perchlorate styrylique, le spiropyranne se formant directement en milieu acide.

Synthèse des spiropyrannes. — 10^{-3} moles d'un des perchlorates précédents sont mises en suspension dans 25 ml de benzène et on ajoute une quantité équimoléculaire de triéthylamine. On agite jusqu'à disparition du précipité. La solution rouge orangé est chromatographiée sur colonne de gel de silice en employant le benzène comme éluant.

Après concentration de la solution obtenue, le spiropyranne est recristallisé dans un mélange chloroforme-éthanol. Les rendements en spiropyranne à partir des composés styryliques varient entre 80 et 90 %.

TABLEAU II (*)

Composés	R_3	R'_4	R'_5	R_6	R_8	F (°C)
1 *a*	C_6H_5	C_6H_5	H	NO_2	OCH_3	136-137
1 *b*	C_6H_5	C_6H_5	H	OCH_3	NO_2	150
1 *c*	CH_3	C_6H_5	H	NO_2	OCH_3	156
1 *d*	CH_3	C_6H_5	H	OCH_3	NO_2	151
1 *e*	CH_3	C_6H_5	C_6H_5	OCH_3	NO_2	197
1 *f*	CH_3	p-$C_6H_5-C_6H_4$	H	OCH_3	NO_2	193

(*) Pour le composé **1** *e*, la solution éthérée est concentrée à sec, le résidu est repris par du benzène et on chromatographie sur gel de silice. On traite ensuite comme pour les autres composés, le rendement en spiropyranne est dans ce cas de 76 % par rapport au sel de départ.

Les résultats de la micro-analyse (effectuée par le C. N. R. S.) sont en accord avec les structures proposées.

A titre d'exemple, le spectre de RMN du composé **1** *c* est proposé.

Solvant. — $CDCl_3$/TMS. On lit dans l'ordre : $\delta.10^{-6}$, multiplicité, couplage (Hz), $R_3 = CH_3$ 2,25 D (1,5); H_5+H_7 7,48 S; H_4 6,35 Q (1,5); H'_5 6,35 S; $R_8 = OCH_3$ 3,80 S; Aromatiques 6,90-7,35 M (5 H).

DISCUSSION. — En *RMN*, la constante de couplage de l'hydrogène en 4 et du groupement $R_3 = CH_3$ est de l'ordre de 1,5 Hz pour les spiropyrannes **1** *c*, **1** *d*, **1** *e* et **1** *f*, par contre dans les perchlorates styryliques correspondants, la constante de couplage est de 0,7 Hz ce qui est compatible dans ce cas avec une configuration *trans*.

Comme pour leurs homologues benzodithioliques, on observe pour l'hydrogène en 4 un blindage de l'ordre de $0{,}3.10^{-6}$ lorsqu'on passe (à substituants identiques) d'un groupement phényle en position 3 à un groupement méthyle,

$$1\,a \rightarrow 1\,c \qquad \Delta\delta = -0{,}28.10^{-6},$$
$$1\,b \rightarrow 1\,d \qquad \Delta\delta = -0{,}34.10^{-6}.$$

Photochromisme. — Nous avons mis en évidence les constantes de décoloration thermique de la photomérocyanine obtenue par irradiation ultraviolette, en utilisant la technique de photolyse-éclair ([8]). Avec l'appareillage dont nous disposons ([8]), à température ambiante (25°C), une seule constante a pu être déterminée *pour le composé* **1** *b*, les autres étant beaucoup trop rapides (supérieures probablement à 3 000 s^{-1}).

Composé **1** *b*, $k\,\Delta$ à 25°C dans le toluène = 35 s^{-1}.

Le spectre d'absorption présente dans le toluène les maximums suivants :

$$\lambda \text{ forme fermée} = 357{,}5 \text{ nm},$$
$$\lambda \text{ forme ouverte} = 640{,}0 \text{ nm}.$$

A titre de comparaison, le composé homologue en série *benzodithiolique* présente les caractéristiques spectrocinétiques suivantes : $k\,\Delta$ à 25°C dans le toluène = 0,70 s^{-1},

$$\lambda \text{ forme fermée} = 367{,}5 \text{ nm},$$
$$\lambda \text{ forme ouverte} = 610{,}0 \text{ nm}.$$

A partir des résultats précédents, nous pouvons faire quelques remarques en relation étroite avec la structure :

1° Un noyau phényle condensé présente une meilleure participation à la conjugaison globale de la forme ouverte.

2° Comme en série benzodithiolique, la photomérocyanine la plus stable est obtenue pour une substitution NO_2 8 OCH_3 6, alors que pour les spiropyrannes azotés la mérocyanine la plus stable est obtenue pour une substitution inverse NO_2 6 OCH_3 8 [([2]), ([6]), ([7])].

3° Le passage d'un substituant alkyle à un substituant aryle en position *3* pour R_6 et R_8 identiques, stabilise considérablement la photomérocyanine par suite d'une meilleure conjugaison de la chaîne *thiaméthinique* dans la forme ouverte avec le cycle aromatique en position *3*.

4° L'adjonction d'un second noyau phényle sur une autre position *4'* ou *5'* de la molécule spiropyrannique ne renforce pas ou peu la stabilité de la photomérocyanine.

Ceci est en accord avec l'importance de la chaîne diméthinique dans la stabilité de la forme ouverte ([8]).

Conclusion. — Nous avons synthétisé six spiropyrannes en série aryle-4 dithiolique-1.3 (non condensée) selon un processus en deux étapes comme pour leurs homologues benzo-

dithioliques, mais dans des conditions opératoires différentes (milieu plus acide). Ces composés ont permis de constater que la présence du cycle benzénique condensé au noyau hétérocyclique de « gauche » de la molécule spiropyrannique est importante dans la stabilisation de la photomérocyanine (aspect cinétique), mais au contraire, son intervention est négligeable dans l'absorption spectrale.

(*) Séance du 21 octobre 1974.

(1) P. Appriou et R. Guglielmetti, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1974, p. 510.
(2) R. Guglielmetti et J. Metzger, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 2824.
(3) R. Mayer, K. Fabian, H. Kröber et H. Hartmann, *J. Prakt. Chem.*, 314, 1972, p. 240.
(4) R. Mayer, B. Hunger, R. Prousa et A. K. Muller, *J. Prakt. Chem.*, 35, (4), 1967, p. 294.
(5) K. Fabian et H. Hartmann, *J. Prakt. Chem.*, 313, 1971, p. 722.
(6) J. Rondon, R. Guglielmetti et J. Metzger, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 2581.
(7) R. Guglielmetti, E. Davin-Pretelli et J. Metzger, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 556.
(8) A. Samat, J. Metzger, F. Mentienne, F. Garnier, J. E. Dubois et R. Guglielmetti, *J. Phys. Chem.*, 76, 1972, p. 3554.

P. A. et R. G. :
Laboratoire de Synthèse organique,
Université de Bretagne occidentale,
6, *avenue Le-Gorgeu,*
29283 *Brest-Cedex;*

F. G. :
Laboratoire de Chimie organique Physique,
L. A. 34, *Université de Paris VII,*
1, *rue Guy-de-la-Brosse,*
75005 *Paris.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *pk* de colorants sensibilisateurs (cyanines) à l'état excité et leur utilité photographique.* Note (*) de Mme **Simone Boyer**, transmise par M. Georges Champetier.

Les *pk** de cyanines dans leur état excité singulet ont été mesurés; ils sont toujours inférieurs aux valeurs obtenues à l'état fondamental, et ne dépendent pas de l'anion ou du substituant sur l'atome d'azote. Ils peuvent donner des renseignements sur l'énergie des états excités et par là quelques informations sur le mécanisme de sensibilisation spectrale.

Les cyanines sont utilisées en photographie pour sensibiliser spectralement les émulsions photographiques, c'est-à-dire pour étendre la sensibilité des halogénures d'argent aux radiations visibles, au-delà de leur domaine d'absorption propre.

L'énergie lumineuse absorbée par ces colorants sensibilisateurs est transmise aux halogénures d'argent par transfert d'énergie ou transfert d'électrons; elle est utilisée au même titre que l'énergie directement absorbée par les sels d'argent pour former l'image latente.

Au moment où ils agissent comme sensibilisateurs spectraux, les colorants sont à l'état excité. Il a donc paru intéressant de posséder des données thermodynamiques de ces composés à l'état excité, pour traduire leurs propriétés au moment où ils sont photographiquement actifs.

Peu de caractéristiques thermodynamiques sont mesurables à l'état excité; cependant, pour certains composés, les *pk** ont été déterminés [([1]), ([5])] et la méthode utilisée est applicable aux colorants sensibilisateurs. Il a paru d'autant plus intéressant de mesurer les *pk** des cyanines à l'état excité, que l'influence de différents facteurs sur le *pk* (nature du mélange solvant, longueur de la chaîne polyméthinique, substituants sur les noyaux hétérocycliques) a été étudiée pour ces composés à l'état fondamental [([6]), ([8])]. De plus, des travaux récents ont montré que le *pk* des cyanines, à l'état fondamental, adsorbées sur du bromure d'argent dépendaient de leur concentration superficielle [([8]), ([9])].

Le principe de la méthode est celui de la détermination du *pk* par des méthodes spectroscopiques. L'intensité de la fluorescence permet de connaître la concentration de l'entité fluorescente.

Sous leur forme non protonée (B), les cyanines absorbent fortement dans le visible, faiblement dans l'ultraviolet et ne fluorescent généralement qu'à basse température dans le visible. La forme protonée (BH^+) absorbe uniquement dans l'ultraviolet; elle est fluorescente à température ambiante entre 25 000 et 23 000 cm^{-1}. C'est donc la concentration de cette dernière forme qui a été mesurée. Les *pk** des colorants **11** et **12**, qui, à température ambiante, sont fluorescents à la fois sous forme (B) et (BH^+), ont été mesurés en utilisant la fluorescence obtenue à partir de l'excitation de (B) et de (BH^+).

Les mesures nécessitant de très bas pH, c'est l'échelle d'acidité de Michaelis ([10]) qui a été utilisée. Dans ce domaine de pH, les variations de l'intensité d'absorption ultra-

TABLEAU

	Colorants	*pk*	(B) $\nu_{cm^{-1}}$ absorption et excitation (.10^{-3})	(B) $\nu_{cm^{-1}}$ émission (.10^{-3})	(BH^+) $\nu_{cm^{-1}}$ absorption et excitation (.10^{-3})	(BH^+) $\nu_{cm^{-1}}$ émission (.10^{-3})	*pk** (mesuré)
1	Chlorure de (diéthyl-1.1′ cyanine-2.2′)	3,3	19,15	—	30,48	23,25	—1,4
2	Bromure de (diéthyl-1.1′ cyanine-2.2′)	3,4	19,15	—	30,48	23,53	—1,4
3	Iodure de (diéthyl-1.1′ cyanine-2.2′)	3,4	19,08	—	30,48	23,25	—1,8
4	Bromure de (diméthyl-1.1′ cyanine-2.2′)	3,3	19,12	—	30,58	23,25	—1,45
5	Chlorure de (éthyl-1 benzyl-1′ cyanine-2.2′)	3,4	19,15	—	30,86	23,25	—1,8
6	Iodure de (dibutyl-1.1′ cyanine-2.2′)	3,4	19,12	—	30,48	23,25	—1,5
7	Chlorure de pinacyanol	3,05	16,61	—	33,00	22,52	—1,0
8	Bromure de (méthyl-3 éthyl-1 thiacyanine-2′)	1,4	20,66	—	31,25	22,98	—1,2
9	Bromure de (diéthyl-3.3′ méthyl-9 thiacarbocyanine)	2,75	18,51	—	31,25	22,52	1,7
10	Iodure de (diéthyl-3.3′ thiacarbocyanine)	0,35	18,05	—	32,05	22,22	0,3
11	Chlorure de (méthylène-1.1′ cyanine-2.2′)	—1,5	19,15	17,24	30,67	23,25	—2,8 —3,3
12	Bromure de (éthylène-3.3′ thiacyanine)	—3,6	22,98	21,74	34,88	21,74	—3,8 —3,9

violette de (BH^+) sont généralement négligeables; par contre, l'intensité de la fluorescence de (BH^+) varie de façon importante. Dans les cas très rares, où le *pk* à l'état fondamental et le *pk** à l'état excité sont voisins, des corrections de concentration ont été faites, de façon à mesurer la fluorescence à absorption constante.

Comme il a déjà été observé pour d'autres composés ([4]), la pente des courbes sigmoïdales est faible; elle s'étend sur plusieurs unités de pH.

Les résultats des mesures de *pk** des colorants sensibilisateurs, déterminés à $\pm$ 0,2 près, sont rapportés dans le tableau, ainsi que les *pk* relatifs à l'état fondamental mesurés avec la même précision et dans le même milieu solvant (5 à 15 % d'éthanol dans l'eau distillée, suivant la solubilité des colorants). Dans ce tableau, ont été également indiqués, en nombre d'onde, les maximums d'absorption des deux formes, utilisés pour l'excitation, ainsi que les maximums d'émission de la fluorescence ayant servi dans la détermination des *pk**.

Les valeurs de *pk* mesurées par fluorescence sont supérieures d'environ 20 unités pH aux valeurs calculées en appliquant la formule ci-après dérivée du cycle thermodynamique proposé par Forster ([11]) :

$$pk^* - pk = \frac{(\nu_B - \nu_{BH^+})\, N\, hc}{2{,}303\, RT},$$

où ν représente la fréquence d'absorption en nombre d'onde et h la constante de Planck ([2]).

Cette différence doit s'expliquer par le fait que l'absorption correspondant à ν_{BH^+} n'est pas absolument caractéristique de la forme protonée (BH^+). En effet, cette absorption qui correspond à celle des noyaux hétérocycliques préexiste dans la forme (B); seul le coefficient d'absorption molaire est exalté lorsque l'on passe de (B) à (BH^+). Puisqu'on obtient pour les colorants **11** et **12** les mêmes valeurs de *pk**, aux erreurs expérimentales près, quelle que soit la fluorescence utilisée, celle de (B) ou celle de (BH^+), il faut admettre que l'équilibre

$$(BH^+)^* \rightleftarrows B^* + H^+$$

est vérifié.

Les résultats importants que l'on doit retenir sont les suivants :

1° La nature des anions accompagnateurs (colorants **1**, **2** et **3**) ou les substitutions sur l'azote (colorants **1** à **6**) n'apportent aucune différence sur la valeur du *pk* à l'état fondamental, ceci confirme les résultats déjà obtenus avec d'autres colorants ([8]). Les différences trouvées sur les *pk** de ces colorants à l'état excité, rentrent dans les limites des erreurs expérimentales et sont de ce fait négligeables.

2° Les *pk** mesurés sont toujours inférieurs, et à la limite égaux aux *pk* déterminés à l'état fondamental. Récemment, il a été montré ([12]) qu'il existe une relation linéaire entre le *pk* à l'état fondamental et le niveau électronique E_{ho} (ho = **h**ighest **o**ccupied) du colorant dans le même état. Si l'on étend cette relation à l'état excité, on devrait pouvoir atteindre les niveaux électroniques des colorants, au moment de l'acte de sensibilisation, et apporter une information intéressante sur le mécanisme de la sensibilisation spectrale.

Les mesures des *pk** des colorants **11** et **12** ont été effectuées par J. C. Grange de la Faculté des Sciences de Bordeaux.

(*) Séance du 23 septembre 1974.

(1) W. BARTOK, P. J. LUCCHESI et N. S. SNIDER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 1842.

(2) H. JAFFE, H. LLOYD JONES et M. ISAKS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 2932.

(3) S. F. MASON, J. PHILIP et B. SMITH, *J. Chem. Soc.*, (A) 1968, p. 3051.

(4) E. VAN DER DONCKT, *Bull. Soc. Chim. Belges*, 78, 1969, p. 69.

(5) N. ARNAL, M. DEUMIE et P. VIALLET, *J. Chim. Phys.*, 66, 1969, p. 421.

(6) U. MAZZUCATO et coll., *Ric. Sci.*, 33, (II A), 1963, p. 309; 33, (II A), 1963, p. 317; 34, (II A), 1964, p. 215.

(7) F. B. LIFSHITS, N. S. SPASOKUKOTSKII, L. M. YAGUPOL'SKII, F. S. KOZLOVA, D. YA. NARODITSKAYA et I. I. LEVKOEV, *J. Gen. Chem. S. S. S. R.*, 38, 1968, p. 1965.

(8) A. HERZ, Communication au *Vogel Centennial Symposium*, Putney, Vermont, U. S. A., 26-30 août 1973; *Phot. Sci. Eng.*, 18, 1974, p. 207.

(9) S. BOYER, et L. PICHON, Communication au *Vogel Centennial Symposium*, Putney, Vermont, U. S. A., 26-30 août 1973; *Phot. Sci. Eng.* (à paraître).

(10) L. MICHAELIS et S. GRANICK, *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, 1942, p. 1861.

(11) TH. FORSTER, *Z. Elektrochem.*, 54, 1950, p. 42.

(12) P. BERETTA et E. JABOLI, Communication au *Vogel Centennial Symposium*, Putney, Vermont, U. S. A., 26-30 août 1973; *Phot. Sci. Eng.*, 18, 1974, p. 197.

Kodak-Pathé,
30, *rue des Vignerons,*
94300 *Vincennes.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Adsorption irréversible de l'ammoniac sur des silices poreuses.* Note (*) de Mlle **Françoise Pequignot**, Mme **Marthe Bastick** et M. **Jack Bastick**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude de l'adsorption irréversible de l'ammoniac sur des silices poreuses dont on a dosé les impuretés minérales et les groupements superficiels, ainsi que la détermination des chaleurs d'adsorption correspondantes, montrent que la fixation de l'ammoniac n'est pas uniquement imputable à la présence d'aluminium. Sur les silices pures, l'ammoniac se fixe irréversiblement sur certains « doubles ponts oxygène ».

De nombreux auteurs ont étudié l'adsorption réversible de l'ammoniac sur les groupements superficiels des silices poreuses. Certains ont également signalé l'existence d'une adsorption irréversible, mais ce mode d'adsorption a été fortement controversé. Ce sont d'abord les hydroxyles qui ont été considérés comme les sites de fixation de l'ammoniac (1). L'adsorption irréversible est le plus souvent attribuée à la présence de traces d'aluminium (2), qui créeraient des sites acides de Lewis et de Bronsted seuls capables de chimisorber l'ammoniac. Pour d'autres auteurs (3), cette adsorption aurait lieu sur des groupements formés au cours de la déshydratation. Devant ces divergences, nous nous sommes proposé d'examiner la nature des sites de fixation irréversible de l'ammoniac sur les silices.

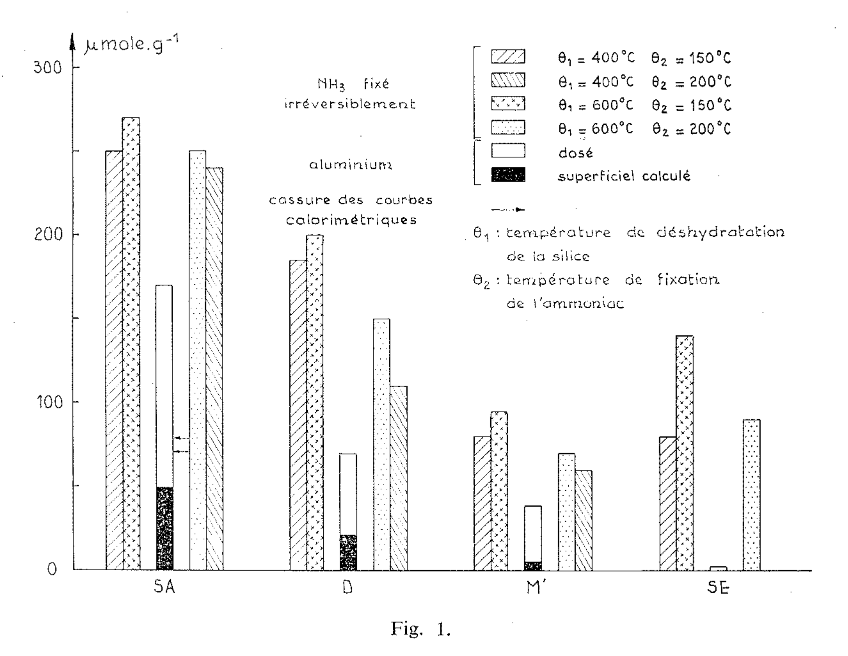


Fig. 1.

Comparaison de la teneur en aluminium et des quantités d'ammoniac irréversiblement fixé.

Ce travail a porté sur quatre échantillons (deux silices industrielles D et M′ respectivement micro et macroporeuse et deux témoins préparés au laboratoire SE et SA) dont on a déterminé la texture poreuse, les impuretés minérales, la nature et la densité des groupements superficiels. Les quantités d'ammoniac fixé réversiblement et irréversiblement sont mesurées par une méthode volumétrique et les effets thermiques correspondants à l'aide d'un microcalorimètre Calvet.

Sur la figure 1 on compare les quantités d'ammoniac irréversiblement fixé sur les différents échantillons aux quantités d'aluminium dosé. On constate que la présence d'aluminium est loin de rendre compte à elle seule de l'adsorption irréversible. En effet les quantités d'ammoniac retenues irréversiblement sur la silice SE exempte d'aluminium et sur les échantillons D et M′ sont comparables. De plus, ces quantités irréversiblement fixées

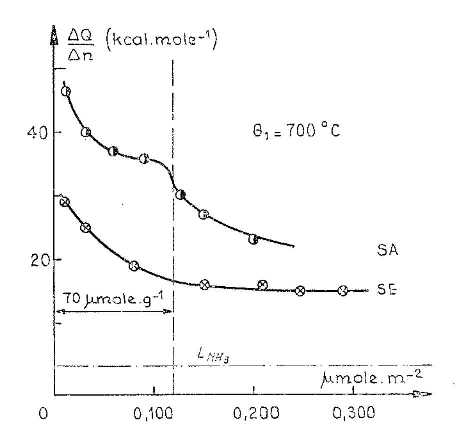


Fig. 2. — Chaleur différentielle d'adsorption de l'ammoniac à 30°C sur les échantillons SA et SE déshydratés à 700°C.

sur D et M′ sont 1,5 à 2,5 fois supérieures à celles qui seraient imputables à la présence d'aluminium même en admettant que tout l'aluminium dosé soit accessible à l'ammoniac. Toutefois, la présence d'aluminium favorise l'adsorption irréversible de l'ammoniac : c'est sur SA qui renferme le plus d'aluminium que l'adsorption irréversible est la plus importante.

L'influence de l'aluminium est nettement mise en évidence par la variation des chaleurs différentielles d'adsorption en fonction du degré de recouvrement. Sur la figure 2 on a porté à titre d'exemple deux séries de résultats obtenus dans les mêmes conditions avec SE et SA. La courbe correspondant à SA se compose de deux parties séparées par une cassure. L'énergie de fixation des premiers incréments décroît de 45 à 35 $kcal.mol^{-1}$, valeurs en accord avec celles mesurées par Kiselev ([4]). Le nombre de sites très énergétiques (70-80 $\mu mol.g^{-1}$ correspondant aux flèches de la figure 1) est légèrement supérieur au nombre de sites superficiels calculés en admettant une répartition homogène de l'aluminium dans cet échantillon. La seconde partie de la courbe se déduit par translation de celle obtenue avec la silice SE.

L'adsorption irréversible ne pouvant que partiellement être imputable à la présence d'aluminium, il existe nécessairement des sites propres aux silices pures. Les différentes

mesures calorimétriques nous ont montré que les chaleurs d'adsorption sur ces sites restent comprises entre 30 et 15 kcal.mol^{-1} selon les conditions opératoires.

Pour une température d'adsorption θ_2 donnée, les quantités d'ammoniac irréversiblement fixé (n_{NH_3}ir) sur les trois silices D, M′, SE varient et passent par un maximum en fonction de la température de déshydratation. Cette variation est sensiblement parallèle à celle des « doubles ponts oxygène » $N_{D.P.}$ qui se forment au cours de la déshydratation par élimination d'une molécule d'eau entre deux hydroxyles voisins ([5]) et qui sont dosés par réhydratation ([6]) (*fig.* 3). On constate ainsi que le rapport n_{NH_3}ir/$N_{D.P.}$ est pratiquement le même sur les silices D, M′, SE déshydratées à des températures θ_1 comprises entre 400 et 800°C.

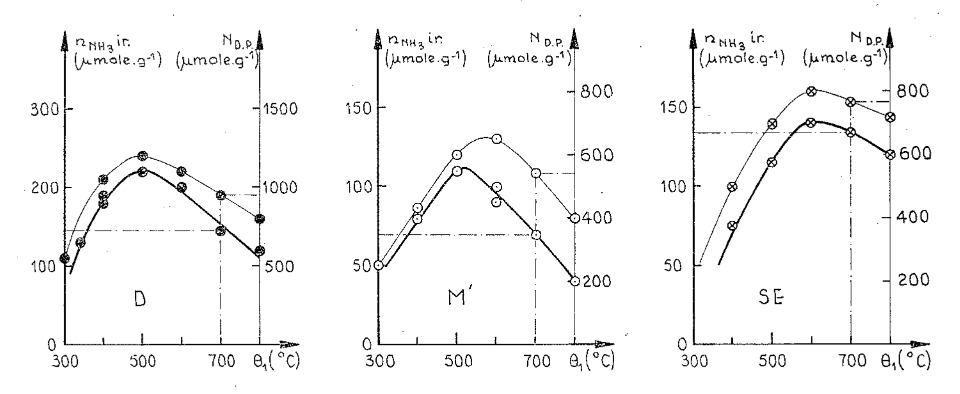


Fig. 3. — Quantité d'ammoniac irréversiblement fixé à 150°C et nombre de « doubles ponts oxygène » dosés en fonction de la température de déshydration.

Ce rapport dépend essentiellement de la température d'adsorption θ_2; voisin de 0,17 pour $\theta_2 = 150$°C, de 0,12 pour $\theta_2 = 200$°C, il diminue quand θ_2 augmente et tend vers 0 pour $\theta_2 = 400$°C. Ainsi tous les « doubles ponts » ne fixent pas l'ammoniac; la proportion de ceux qui réagissent est d'autant plus grande que la température d'adsorption est plus basse.

La corrélation existant entre le nombre de « doubles ponts » et les quantités d'ammoniac fixé irréversiblement s'interprète par le schéma (A) qui implique l'ouverture des « doubles ponts » sous l'action de l'ammoniac, la formation de liaisons $Si-NH_2$ et de nouveaux groupes hydroxyle. Un schéma identique a été proposé par Peri ([7]) pour rendre compte de la présence des bandes de vibration de la liaison $-NH_2$ dans ses spectres infrarouges et plus récemment ([8]) par Fraissard qui étudie la chimisorption de l'ammoniac sur la silice par RMN. Cependant, l'apparition de nouveaux groupes hydroxyle est difficile à mettre en évidence par spectrométrie infrarouge ([9]). Leur existence ressort nettement d'autres essais qui nous ont montré que sitôt formés chacun de ces hydroxyles fixe réversiblement une nouvelle molécule d'ammoniac ([10]).

$$-\overset{\displaystyle O^{-}}{\widehat{Si-O-Si^{+}}}- + NH_3 \rightarrow -\overset{\displaystyle O-H}{\underset{|}{\overset{|}{Si}}}-O-\overset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{\overset{|}{Si}}}- \qquad (A)$$

CONCLUSION. — L'adsorption irréversible de l'ammoniac sur les silices n'est pas entièrement imputable à la présence d'aluminium. On doit distinguer deux types de sites irréversibles :

1° Des sites liés à la présence d'aluminium sur lesquels l'ammoniac se chimisorbe avec une énergie comprise entre 45 et 35 kcal.mol^{-1};

2° Des sites propres à la silice, qui sont constitués par des « doubles ponts » sur lesquels l'ammoniac se fixe avec une énergie comprise entre 30 et 15 kcal.mol^{-1}.

(*) Séance du 30 septembre 1974.

(1) J. BASTICK, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1279.
(2) N. W. CANT et L. H. LITTLE, *Can. J. Chem.*, 43, 1965, p. 1252.
(3) M. FOLMAN et J. C. YATES, *Proc. Roy. Soc.*, 246 A. 1958, p. 33.
(4) S. G. ASH, A. V. KISELEV et B. V. KUZNETSOV, *Trans. Faraday. Soc.*, 67, 1971, p. 3118.
(5) B. HATIER, *Thèse de Doctorat de Spécialités*, Nancy, 1962.
(6) M. BAVEREZ, *Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques*, Nancy, 1966.
(7) J. B. PERI, *J. Phys. Chem.*, 70, 1966, p. 2937.
(8) J. L. BONARDET et J. P. FRAISSARD, *Chem. Phys. Letters*, 22, 1973, p. 75.
(9) G. A. BLOMFIELD et L. H. LITTLE, *Can. J. Chem.*, 51, 1973, p. 1771.
(10) F. PEQUIGNOT, *Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques*, Nancy, 1974.

École Nationale Supérieure des Industries chimiques,
Laboratoire de Physico-chimie industrielle,
1, *rue Grandville,*
54042 *Nancy-Cedex.*

ÉLECTROCHIMIE. — *Comportement électrochimique d'une membrane d'alumine β à l'argent vis-à-vis des ions* Ag^+ *en solution aqueuse.* Note (*) de MM. **Claude Bernard, Jean-Pierre Malugani** et **Guy Robert**, présentée par M. Georges Champetier.

Les membranes d'alumine β à l'argent sont préparées à partir d'échantillon de Al β Na par susbstitution réversible de l'argent au sodium. Ces membranes se comportent comme électrodes indicatrices des ions Ag^+ dans des solutions de $AgNO_3$ entre 10^{-4} et 0,5 M.

L'alumine β au sodium (Al β Na), en raison de ses excellentes propriétés de conduction ionique [(1), (2)], a fait l'objet de nombreux travaux. Collongues et coll. (3) ont montré que le Al β Na est un composé non stœchiométrique dont le domaine d'existence varie en fonction de la température (4). En raison de la grande mobilité du sodium dans ce solide il est possible de préparer [(1), (5), (6)] de nombreux composés isomorphes de Al β Na par échange d'ions avec des sels fondus. En particulier, l'argent se substitue aisément au sodium.

Un échantillon, mis en forme et fritté, de Al β Na est placé avec une grande quantité de nitrate d'argent dans un tube scellé sous vide. L'ensemble est porté à une température de 300°C pendant 24 h. Après refroidissement, l'échantillon est lavé à l'eau distillée, puis à l'acide nitrique dilué, puis à l'acide nitrique concentré bouillant. Chaque phase du lavage étant reproduite jusqu'à l'absence de réaction aux ions chlorure. L'échantillon est alors rincé à l'eau jusqu'à neutralité, puis séché à poids constant, le traitement est renouvelé jusqu'à ce que l'échantillon n'augmente plus en poids. Ce résultat est souvent obtenu dès la seconde opération.

L'augmentation du poids de l'échantillon permet de déterminer la proportion d'argent en supposant que Ag est sous forme de Ag_2O et qu'il se substitue au sodium uniquement selon la réaction (7) :

$$Na_2O\, n\, Al_2O_3 + 2\, Ag^+ \rightarrow Ag_2O\, n\, Al_2O_3 + 2\, Na^+$$

TABLEAU

Échantillon	Poids initial (mg)	Poids final (mg)	ΔP (mg)	*n*
1.............	292,4	347,9	55,5	8,16
2.............	2 069,0	2 458,1	389,1	8,24
3.............	1 930,2	2 292,9	362,7	8,24
4.............	461,5	549,3	87,8	8,13

Les échantillons 1 et 4 se présentent sous forme d'anneaux, 2 et 3 sous forme de tube fermé à une extrémité (E_2-E_5).

Un échantillon (4 par exemple) de Al β Ag traité par $NaNO_3$ à la fusion, par NaCl à 370°C, lavé à l'ammoniaque, lavé à l'eau, avec HNO_3 bouillant, retrouve son poids initial Al β Na. Une nouvelle substitution de Na par Ag redonne le poids de Al β Ag précédent à 0,4 mg près. La substitution est donc réversible et totale dans les deux cas.

Le dosage de l'argent est réalisé par gravimétrie, soit en détruisant l'échantillon par une fusion alcaline, soit à partir de AgCl lors du remplacement de l'argent par le sodium. Dans les deux cas, l'accord est à 1 % près avec la quantité d'argent calculée à partir de la variation de poids de l'échantillon.

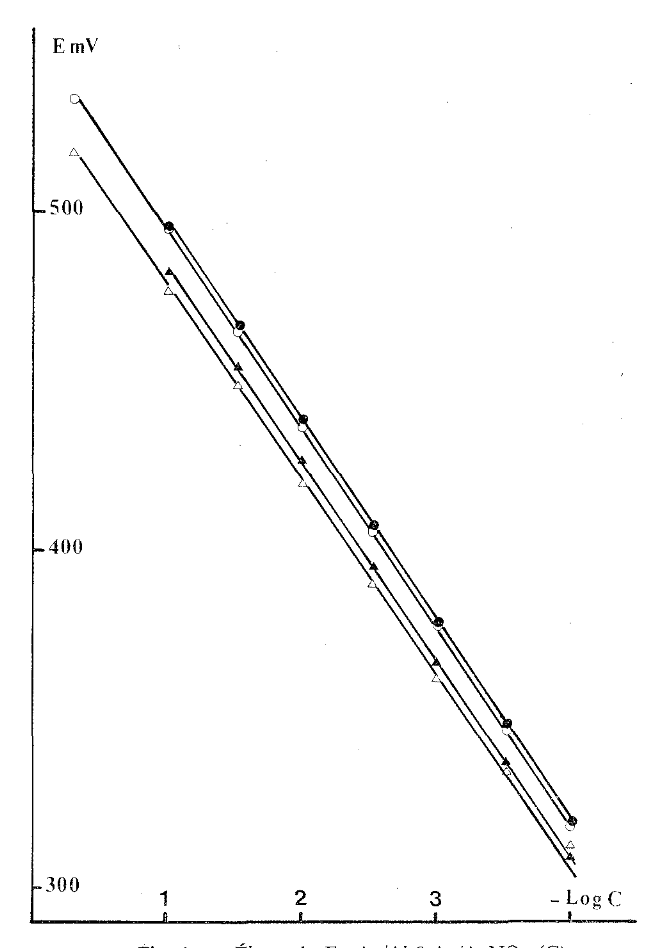


Fig. 1. — Électrode E_2 Ag/Al β Ag/$AgNO_3$ (C).
Électrode E_3 Ag/$AgNO_3$ 0,1 M/Al β Ag/$AgNO_3$ (C).
Force ionique 0,1 : E_2 ● (1), E_3 ▲ (3).
Force ionique 0,5 : E_2 ○ (2), E_3 △ (4).

La formule Al β Ag correspond donc à 1,33-1,34 Ag_2O, 11 Al_2O_3, valeur compatible avec le domaine d'existence de Al β Na défini par Collongues [8].

Les valeurs des paramètres de maille calculés d'après le spectre de RX sont en bon accord avec celles de la littérature [[1], [7], [5]].

Les propriétés électrochimiques des membranes de Al β Ag sont observées, pour des raisons de commodité, sur des échantillons de forme tubulaire. Deux dispositifs sont utilisés :

1° Le tube est argenté intérieurement par vaporisation sous vide (E_2-E_5).

Un fil d'argent assure le contact électrique.

2° Le tube contient une solution de référence de nitrate d'argent 0,1 M dans laquelle plonge un fil d'argent (E_3).

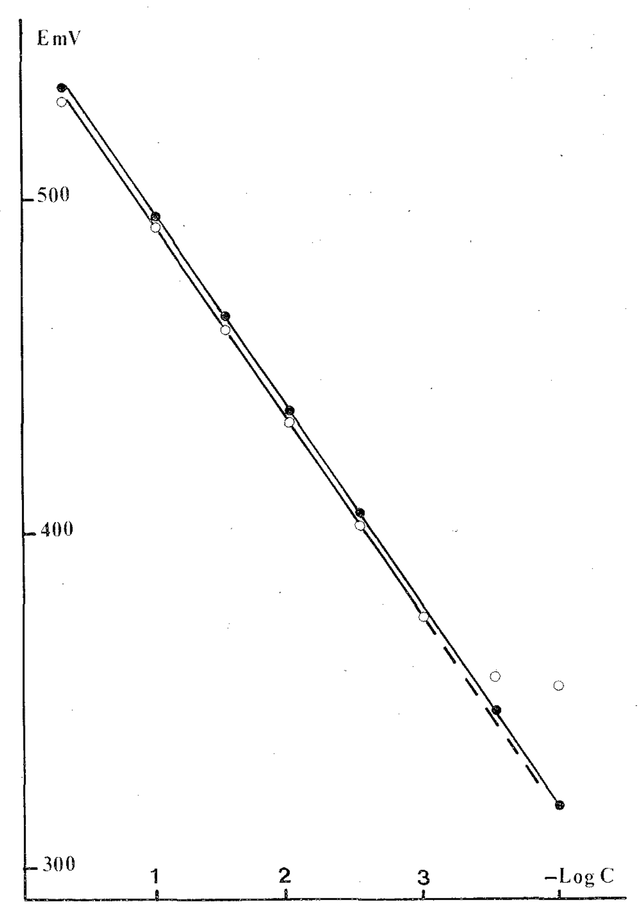


Fig. 2. — Influence du vieillissement de la membrane.
E_2 ● $E_5O/Ag/Al\ \beta\ Ag/AgNO_3$ (C).

Les dispositifs E_2 et E_3 sont réalisés avec la même membrane de Al β Ag. La tension entre l'électrode ainsi constituée, plongeant dans diverses solutions de nitrate d'argent est mesurée par rapport à une électrode au calomel saturé.

Un système à double jonction est utilisé pour éviter l'interaction des chlorures avec le nitrate d'argent. Toutes les expériences sont réalisées à la température de 25°C.

Dans les deux cas, la tension de la membrane varie linéairement avec le logarithme de la concentration en Ag^+ de la solution entre 10^{-4} et 0,5 ou 0,1 M (*fig.* 1), la force ionique de la solution étant maintenue constante respectivement aux valeurs 0,5 (courbes 1-3) ou 0,1 (courbes 2-4) par addition de $NaNO_3$.

L'écart entre les deux types d'électrodes, environ 15 mV, correspondrait à la différence de symétrie entre les deux électrodes.

Au cours des expériences avec des solutions de force ionique 1, faiblement concentrées en $AgNO_3$, c'est-à-dire de concentration en $NaNO_3$ proche de 1 M, une modification de la membrane E_5 est observée.

Après un grand nombre d'expériences, le domaine de variation linéaire de la tension en fonction de Log C est réduit (*fig.* 2).

Tout se passe en fait comme s'il y avait remplacement partiel de l'argent de la membrane par du sodium de la solution. D'ailleurs, le tube est affecté d'une perte de poids de 2,6 mg en fin d'expérience.

Par rapport à la teneur totale en argent de l'échantillon, cette perte est faible, environ 0,7 % par contre si la substitution est localisée en surface, elle peut être quasi totale.

En conclusion, nous pouvons dire que la membrane Al β Ag se comporte entre 10^{-4} et 0,5 M comme une électrode indicatrice aux ions Ag^+.

(*) Séance du 7 octobre 1974.

(1) Y. F. Yao et J. T. Kummer, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 29, 1967, p. 2453.
(2) M. A. Dzieciuch et N. Weber, Brevet Français, n° 1.491673 (1966).
(3) Y. Le Cars, J. Théry et R. Collongues, *Rev. Int. Htes Temp. Réfract.*, 9, 1972, p. 153.
(4) M. Harata, *Mat. Res. Bull.*, 6, 1971, p. 461.
(5) J. T. Kummer, *Progr. Solid. State Chem. G. B.*, 7, 1972, p. 141.
(6) M. S. Whittingham et R. A. Huggins, *J. Electrochem. Soc.*, 118, 1971, p. 1.
(7) W. L. Roth, *J. Solid. State Chem.*, 4, 1972, p. 60.
(8) Y. Le Cars, J. Théry et R. Collongues, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 4.

Laboratoire d'Électrochimie,
Université de Besançon,
Faculté des Sciences,
25030 *Besançon-Cedex.*

ÉLECTROCHIMIE. — *Influence du milieu électrolyte support sur les spectres d'absorption ultraviolets des solutions d'acide dodécatungstosilicique.* Note (*) de Mme **Anne-Marie Baticle**, MM. **Francisco Sanchez**, **Jean-Lou Sculfort** et **Pierre Vennereau**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude des spectres d'absorption ultraviolets des anions dodécatungstosiliciques en solution a permis de conclure à l'influence du support sur le comportement de ces anions en solution aqueuse. L'existence d'un effet de rétrogradation d'acidité concernant l'acide $[Si(W_3O_{10})_4]H_4$ est niée.

Les interactions ion-solvant ayant une grande importance au sein d'une solution électrolytique, nous avons voulu, à partir de mesures de spectres d'absorption ultraviolets de l'anion dodécatungstosilicique, montrer leur influence sur le comportement de cet ion en solution.

La concentration de l'anion a été prise égale à $\gamma = 5.10^{-5}$ M car ce produit absorbe fortement la lumière.

La nature et le pH des milieux supports ont varié entre les limites permises par la stabilité du corps étudié. Ainsi le pH est resté inférieur à 4. Pour cette raison, nous avons pris, comme milieu témoin, une solution d'acide perchlorique de concentration 10^{-3} M. Afin de pouvoir comparer les résultats, toutes les solutions ci-dessous ont été additionnées de $HClO_4$ 10^{-3} M :

H_2SO_4 1 M; Na_2SO_4 0,5 M; $MgSO_4$ 0,5 M; $MgSO_4$ 1 M; $HClO_4$ 1 M; $NaClO_4$ 0,5 M; $NaClO_4$ 1 M.

Le spectrophotomètre qui a été utilisé permet de faire varier la longueur d'onde de $0{,}2.10^{-4}$ à $0{,}45.10^{-4}$ cm. Or certains ions des solutions étudiées peuvent donner des bandes d'absorption vers $0{,}22.10^{-4}$ cm (1). Afin d'éliminer le risque de masquer les effets dus à l'acide dodécatungstosilicique dans ce domaine de longueurs d'ondes, nous avons opéré comme suit pour observer l'absorption du produit : le milieu de départ ne contient pas d'ions $[Si(W_3O_{10})_4]^{4-}$. L'intensité d'absorption de ce produit (I_0) est comparée à celle (I) du même milieu auquel les ions $[Si(W_3O_{10})_4]^{4-}$ ont été ajoutés en quantité convenable. Ainsi les résultats obtenus (cf. *fig.*), concernent uniquement l'anion étudié.

On observe une large bande d'absorption très intense dans la région de 38 000 cm^{-1} correspondant à un coefficient d'absorption molaire $\varepsilon \simeq 2{,}6.10^4\ l.cm^{-1}.mol^{-1}$. Cette bande existe dans tous les milieux; on la retrouve également pour d'autres hétéropolyanions [(2), (3), (4)]; elle est la conséquence de la structure de Keggin. La valeur de ε montre que l'acide dodécatungstosilicique que nous avons utilisé est l'isomère β qui, en outre, est le plus réductible (5).

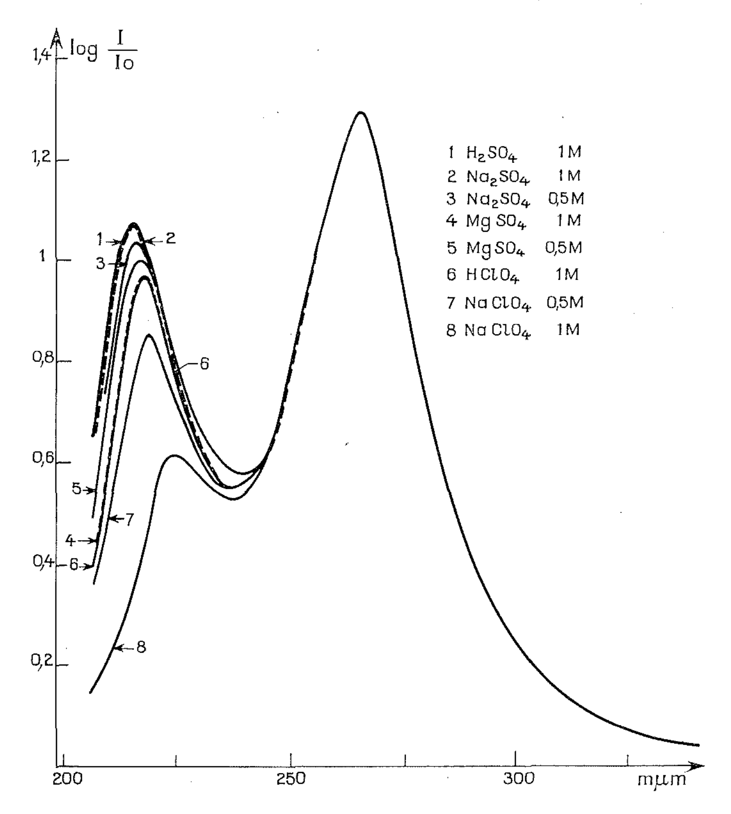
Une deuxième bande d'absorption, moins intense, existe dans la région de 46 000 cm^{-1} et le coefficient d'absorption molaire est $\varepsilon \simeq 2.10^4\ l.cm^{-1}.mol^{-1}$. Cette deuxième bande n'est pas signalée par la plupart des auteurs [(4), (5)], car elle est masquée par l'absorption des ions de certains supports. Nous l'avons observée dans tous les milieux étudiés.

Quand la nature du milieu support varie, la bande d'absorption la plus intense ne subit aucune modification. Par contre la moins intense semble en dépendre. Ainsi, en milieu $NaClO_4$, on observe un déplacement de cette bande vers les longueurs d'ondes les

plus élevées, accompagné d'une diminution de la valeur du coefficient d'absorption molaire. Ce déplacement est sensiblement proportionnel à la concentration du support en $NaClO_4$.

Ces phénomènes peuvent être liés à trois causes *a priori* :

- une modification de la dissociation de l'acide $[Si(W_3O_{10})_4]H_4$;
- un changement de l'espèce absorbante sous la forme d'une création de paires d'ions entre l'ion considéré et certains ions du support;
- une altération des effets polarisants du solvant sur l'espèce absorbante.



La première hypothèse est à rejeter. En effet, si l'on considère une véritable rétrogradation d'acidité, elle devrait dépendre du pH et un déplacement des bandes devrait exister également en milieu Na_2SO_4 ou $MgSO_4$. D'autre part, c'est un corps différent de $[Si(W_3O_{10})_4]^{4-}$ qui interviendrait, et alors le déplacement devrait affecter les deux bandes et non uniquement la moins intense.

Considérons la deuxième hypothèse : les paires d'ions peuvent être envisagées entre les ions $[Si(W_3O_{10})_4]^{4-}$ et les protons ou les cations Na^+ ou Mg^{2+}. Si les effets attractifs entre les éléments formant la paire d'ions sont importants, on doit pouvoir obtenir une transformation des bandes d'absorption quand le pH ou la nature du milieu varie ([6]). Par contre si ces attractions sont faibles, il est alors possible qu'aucune transformation du spectre d'absorption ultraviolet ne soit visible. C'est ce qui a été effectivement observé pour certains ions très chargés ([7]). Si cela était notre cas, seules les paires d'ions formées

avec les protons seraient envisageables car dans tous les milieux ces protons restent en concentration élevée par rapport aux anions étudiés. En effet, nous devrions observer quelques modifications en faisant varier la nature du milieu si les paires d'ions se formaient avec Na^+ ou Mg^{2+}; ces ions assez gros devraient modifier sensiblement le voisinage de l'anion auquel ils s'allient et, influer sur le spectre d'absorption ultraviolet des anions de départ. Il n'est donc pas possible de prouver, dans l'état actuel de nos mesures, l'existence des paires d'ions avec les protons mais nous pouvons nier celle des paires d'ions avec les cations Na^+ et Mg^{2+}.

La dernière hypothèse peut être le point de départ de l'explication du déplacement des bandes en milieu $NaClO_4$. Une variation de ce type peut être liée à une altération des effets polarisants du support, ayant son origine dans la propre altération du support quand on introduit des quantités croissantes de $NaClO_4$. Un processus de cette sorte a été observé dans certains milieux [7]. Cette dégradation ne peut être due uniquement à l'anion ClO_4^- car il est présent en milieu $HClO_4$ 1 M pour lequel aucun déplacement des bandes n'est observé. Mais elle est la conséquence de la réunion de l'anion ClO_4^- et du cation Na^+ qui ont des influences contraires sur la polarisation du solvant. En effet, les ions H^+, SO_4^{2-}, HSO_4^-, sont des ions qui structurent fortement l'eau. L'ion ClO_4^- provoque un effet contraire [8]. Au total $HClO_4$ se comporte comme un ensemble à caractère structurant. Par contre, les cations Na^+ ne possèdent pas un caractère structurant très important [8] et ainsi $NaClO_4$ se comporte comme un milieu à caractère destructurant. C'est parmi les milieux que nous avons utilisés, le seul qui possède cette propriété et ainsi modifie la bande d'absorption la moins intense de l'acide dodécatungstosilicique.

On montre ainsi comment la structure du support peut perturber certaines propriétés d'un ion plongé dans ce milieu.

(*) Séance du 21 octobre 1974.

(1) O. GLEMSER, W. HOLZNAGEL et S. I. ALI, *Z. Naturforsch.*, 20 *b*, 1965, p. 192.
(2) D. H. BROWN, *Spectrochim. Acta*, 19, 1963, p. 1683.
(3) M. T. POPE et G. M. VARGA, *Inorg. Chem.*, 5, n° 7, 1966, p. 1249.
(4) G. M. VARGA, *Thèse*, Georgetown University, 1967; *Inorg. Chem.*, n° 68-12, 813, University Microfilms, Ann Arbor, Michigan.
(5) P. SOUCHAY, A. TEZE et G. HERVE, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 1013.
(6) G. B. MONCK, *Electrolytic Dissociation*, Academic Press, New York, 1961.
(7) G. SMITH et H. SYMONS, *J. Chem. Phys.*, 25, 1956, p. 1974; *Disc. Faraday Soc.*, 24, 1957, p. 206 et 27, 1958, p. 338.
(8) J. L. KAWANAU, *Water and solute-water Interactions*, Holden Day Inc. London, 1964.

Laboratoire d'Électrolyse du C. N. R. S.,
1, place Aristide-Briand,
92190 Bellevue;
Département de Chimie physique
de la Faculté des Sciences
de l'Université de Séville,
Séville, Espagne.

ÉLECTROCHIMIE. — *Mesure de la capacité différentielle de la couche double de l'or au contact de solutions diluées de fluorure de sodium et de sulfate de magnésium.* Note (*) de M. **Jean Clavilier** et Mme **Nguyen Van Huong**, présentée par M. Georges Champetier.

Des données nouvelles sont rapportées, concernant la capacité différentielle de la couche double d'une électrode d'or sphérique au contact de solutions de concentration variant de 10^{-2} à $2,5.10^{-4}$ M de deux électrolytes symétriques *z-z* valents NaF ($z = 1$) et $MgSO_4$ ($z = 2$). On met en évidence l'adsorption spécifique des ions SO_4^{--} sur l'or par l'analyse des courbes C (V).

La plupart des données expérimentales sur la capacité différentielle de la couche double électrochimique d'une électrode au contact de solutions électrolytiques très diluées concernent le mercure [(1), (2), (3)]; les seuls résultats relatifs aux électrodes solides sont ceux de Babaï et coll. (4) établis sur le système or-acide perchlorique 3.10^{-4} M.

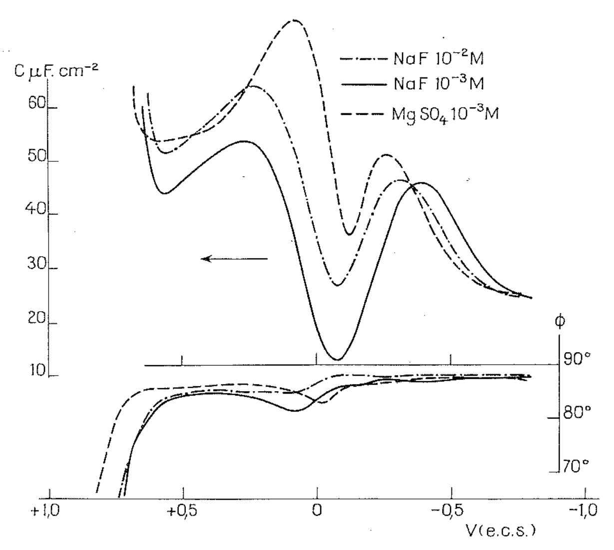


Fig. 1. — Courbes capacité différentielle-potentiel (haut) et déphasage potentiel (bas) de solutions de NaF et $MgSO_4$.

Le principe de la méthode de mesure employée à déjà été exposé [(5), (6)]. On y a adapté un circuit de commande décrit par Herrmann et coll. (7) pour travailler avec les solutions très résistantes.

Avec un tel dispositif on a pu étudier l'interface de l'or au contact de solutions de NaF et de $MgSO_4$ jusqu'à la concentration $2,5.10^{-4}$ M, en conservant aux mesures la même précision pour toutes les concentrations. Le choix de $MgSO_4$ (électrolyte 2-2 valent) a eu pour but de mettre en évidence l'adsorption spécifique des ions SO_4^{--} par le déplacement du potentiel du minimum de capacité en fonction de la concentration sans être gêné par l'effet de la dissymétrie de l'électrolyte sur ce potentiel (8) à la différence des travaux antérieurs effectués avec K_2SO_4 [(9), (10)].

La méthode de préparation des électrodes et du fluorure de sodium a été donnée ([11]). Le sulfate de magnésium, « Merck », de qualité « proanalysi » a été purifié par deux calcinations et une cristallisation fractionnée.

La figure 1 présente les variations de la phase Φ et du module de l'admittance de l'interface en fonction du potentiel de l'électrode pour les solutions NaF 10^{-2} et 10^{-3} M et $MgSO_4$ 10^{-3} M, la résistance de l'électrolyte ayant été compensée. Dans la région de potentiel $-0,8$ V à $+0,5$ V (e. c. s.) où le déphasage est compris entre 88 et 82°, l'interphase est assez bien représentée par un schéma équivalent à une électrode idéalement polarisée (résistance résiduelle de l'électrolyte non compensée en série avec la capacité de la couche

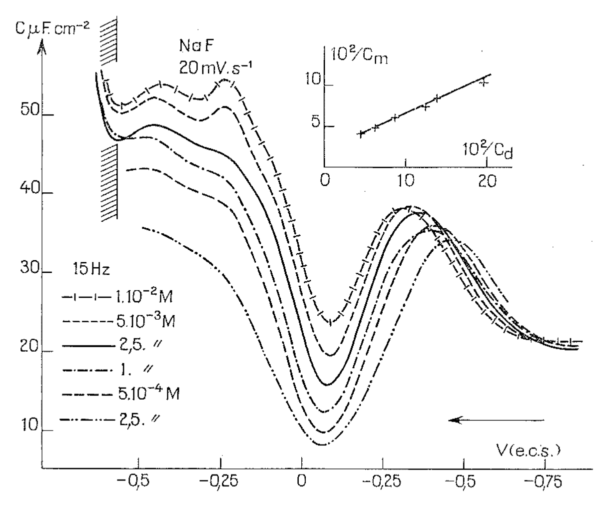


Fig. 2. — Courbes capacité différentielle-potentiel à différentes concentrations de NaF. Variation de l'inverse de la capacité mesurée au minimum C_m en fonction de l'inverse de la capacité de la couche diffuse calculée pour la valeur de charge nulle C_d.

double), le module de l'admittance est alors assimilable à la capacité de l'interphase. Notons que vers $-0,050$ V (e. c. s.) pour les solutions de NaF et $-0,100$ V pour $MgSO_4$, le déphasage diminue légèrement et passe par un minimum. Les positions relatives de ces minimums de l'angle de phase dans le domaine de polarisation avec les deux électrolytes montrent qu'il est possible d'attribuer la variation de phase dans le cas de $MgSO_4$ à l'adsorption des ions SO_4^{--} (montrée plus loin) : Dans le cas de NaF, les preuves manquent pour savoir si la variation de phase est due à l'adsorption spécifique anodique des ions F^- [qui présentent une adsorption spécifique sur le mercure dans la région anodique, comme l'a montré Schiffrin ([12])] ou au début de la formation d'une couche d'oxygène adsorbé qui commence avec cet électrolyte dans la zone de potentiel anodique, dès le franchissement du potentiel de charge nulle.

Les figures 2 et 3 représentent les courbes C (V) obtenues respectivement avec les solutions désaérées de NaF et de $MgSO_4$ de concentration variant de 10^{-2} à $2,5.10^{-4}$ M. Dans le cas de NaF, les résultats obtenus avec ces dilutions permettent de confirmer les conclusions que nous avons signalées [([11]), ([13]), ([14])] avec les solutions plus concentrées : le potentiel du minimum de capacité ne variant pas avec la concentration, les ions F^- ne s'adsorbent donc pas spécifiquement sur l'or, au moins à des charges faiblement positives. Le potentiel

de charge nulle donné par celui du minimum de capacité est de $-0{,}060 \pm 0{,}010$ V (e. c. s.) il confirme jusqu'à la concentration $2{,}5.10^{-4}$ M, la valeur précédemment trouvée à $1{,}7.10^{-3}$ M. Le modèle de couche double sans adsorption spécifique et la théorie de la couche diffuse peuvent s'appliquer.

La théorie de la couche diffuse prévoit que de deux électrolytes *z-z* valents et de *z* différents, l'interface de celui qui possède de la valeur de *z* la plus petite présentera une courbe capacité différentielle en fonction du potentiel externe d'Helmholtz φ_2 passant par un minimum dans le plus large domaine de φ_2 . Ce fait se traduira de la même façon sur la courbe capacité différentielle potentiel C (V) dans la zone de potentiel où la capacité de la couche diffuse prédomine. Les prévisions précédentes dans cette zone ne seront

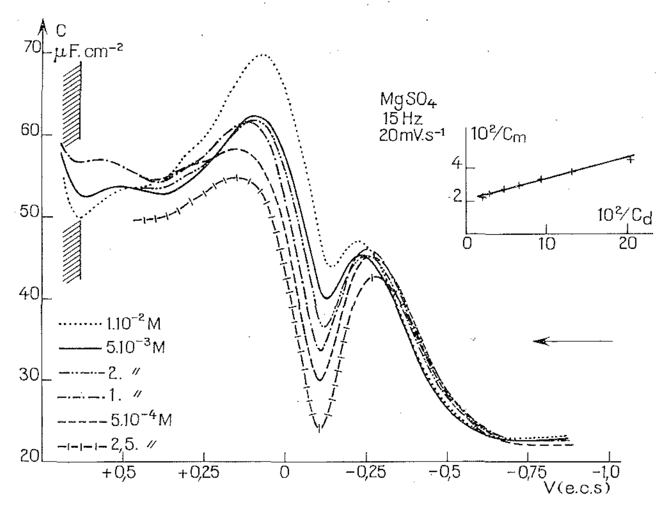


Fig. 3. — *Courbes capacité différentielle-potentiel à différentes concentrations de* $MgSO_4$. *Variation de l'inverse de la capacité mesurée au minimum* C_m *en fonction de l'inverse de la capacité de la couche diffuse calculée pour la valeur de charge nulle* C_d.

pas modifiées notablement tant que l'adsorption spécifique des ions restera faible ($\Delta\varphi_2 \simeq \Delta V$). Lorsqu'on compare la courbe C (V) d'une solution NaF ($z = 1$) avec celle de $MgSO_4$ ($z = 2$) de même concentration, on constate dans la région du minimum le resserrement de la courbe prévue avec l'accroissement de la valeur de *z*, ce qui en d'autres cas pourrait constituer un moyen commode de reconnaître l'influence de la couche diffuse.

Dans la région cathodique où l'interface est assimilable à une capacité pure (déphasage égal à 88°, absence de dispersion avec la fréquence), on note que la capacité différentielle dépend moins de la concentration dans le cas de Mg^{++} que dans le cas de Na^+ et à l'extrêmité cathodique, elle tend dans les deux cas vers la même valeur (24 $\mu F/cm^{-2}$).

Conformément aux conclusions de Damaskin et coll. ([8]) concernant l'effet de la dissymétrie d'un électrolyte 1-2 valent sur le potentiel du minimum, on observe expérimentalement un déplacement anodique de ce potentiel lorsqu'on passe de Na_2SO_4 ou K_2SO_4 à $MgSO_4$ (de l'ordre de 20 mV pour la concentration 10^{-3} M et 15 mV pour 10^{-2} M) toutefois l'adsorption spécifique peut interférer avec ce phénomène.

Si l'on applique la méthode de Parsons et Zobel ([15]) à la valeur de la capacité mesurée avec les solutions de $MgSO_4$ au minimum c'est-à-dire si l'on porte $1/C_m$ en fonction de

$1/C_d$, on obtient une relation linéaire, cependant la pente de la droite (0,13) (*fig.* 3) est plus faible que celle trouvée avec NaF qui ne présente pas d'adsorption spécifique de ses ions dans cette zone de potentiel [(13), (14)] : le modèle de couche double sans adsorption spécifique ne peut donc pas s'appliquer au système or-$MgSO_4$. De plus, le potentiel du minimum de capacité, non influencé par la dissymétrie de l'électrolyte comme dans le cas de K_2SO_4 [(9), (10)] se déplace anodiquement lorsque la concentration en ions SO_4^{--} diminue : $-0,150$ V (e. c. s.) pour la concentration 10^{-2} M et $-0,110$ V (e. c. s.) pour $2,5.10^{-4}$ M; il est toujours plus cathodique qu'avec NaF, pour toute les concentrations étudiées. Tous ces résultats mettent en évidence l'adsorption spécifique des ions SO_4^{--} sur l'or.

On constate en outre que l'oxydation superficielle de l'électrode (région hachurée sur les figures 2 et 3) en présence d'ions SO_4^{--} commence à un potentiel plus anodique (de l'ordre de 60 mV) qu'avec une solution de fluorure de même pH : cette inhibition de l'oxydation superficielle semble être attribuable à une adsorption spécifique plus importante des ions SO_4^{--} que des ions F^-.

Tous ces faits complètent les conclusions de Petit (10), Bodé et coll. (16) concernant l'adsorption spécifique des ions SO_4^{--} sur l'or. Dans la région d'adsorption des cations, on observe des différences significatives d'évolution des courbes C (V) avec la concentration des deux électrolytes pour lesquelles, on ne possède pas encore d'explication satisfaisante.

(*) Séance du 28 octobre 1974.

(1) Takahashi et R. Tamamushi, *Electrochim. Acta*, 16, 1971, p. 875.
(2) P. Delahay, R. de Levie et A. M. Juliani, *Electrochim. Acta*, 11, 1966, p. 1141.
(3) M. Ariel et Y. Nemirovsky, *Electrochim. Acta*, 17, 1972, p. 1977.
(4) M. Babai, N. Tshernikovski et E. Gileadi, *J. Electrochem. Soc.*, 119, 1972, p. 1018.
(5) J. Clavilier, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 191.
(6) Nguyen Van Huong, M. Petit et J. Clavilier, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 825.
(7) C. C. Herrmann, G. G. Perrault et A. A. Pilla, *Anal. Chem.*, 40, 1968, p. 1173.
(8) B. B. Damaskin et N. V. Nikolaeva Fedorovich, *Zhur. Fiz. Khim.*, 36, 1962, p. 1483.
(9) M. Petit et J. Clavilier, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 145.
(10) M. Petit, *Thèse*, Paris, 1968.
(11) J. Clavilier et Nguyen Van Huong, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 736.
(12) D. J. Schiffrin, *Trans. Faraday Soc.*, 67, 1971, p. 3318.
(13) Nguyen Van Huong et J. Clavilier, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1404.
(14) J. Clavilier et Nguyen Van Huong, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 202.
(15) R. Parsons et F. G. R. Zobel, *J. Electroanal. Chem.*, 9, 1965, p. 333.
(16) D. D. Bode, Jr. T. N. Andersen et H. Eyring, *J. Phys. Chem.*, 71, 1967, p. 792.

Laboratoire d'Electrolyse du C. N. R. S.,
1, place Aristide-Briand,
92190 *Bellevue.*

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Dynamique moléculaire des haloformes* $CHCl_3$, $CHBr_3$ *et* $CDCl_3$ *en phase liquide par spectroscopie Raman.* Note (*) de M. **Andreas Ruoff**, Mme **Inga Rossi-Sonnichsen**, MM. **Claude Brodbeck** et **Nguyen-Van-Thanh**, présentée par M. Paul Laffitte.

Étude des fluctuations des mouvements de vibration et de rotation de quelques molécules toupies symétriques en phase liquide à l'aide de la théorie de type stochastique de Bratos et Maréchal. Détermination des fonctions de corrélation et des temps de corrélation à partir des profils Raman des bandes ν_1 de $CHCl_3$, $CHBr_3$ et $CDCl_3$.

INTRODUCTION. — La théorie de Bratos et Maréchal ([1]) permet l'analyse des profils Raman des molécules diatomiques en solutions inertes par la méthode des fonctions de corrélation vibrationnelles et rotationnelles. Cette théorie a été appliquée à l'étude des bandes ν_1 des molécules $CHCl_3$, $CHBr_3$ et $CDCl_3$.

Les mouvements moléculaires d'haloformes à l'état liquide pur et en solution ont fait l'objet de nombreux travaux [(2)-(11)].

Nous avons repris l'analyse du profil Raman avec un appareil plus résolutif : nous avons utilisé un spectromètre « Cary » 82 équipé d'un laser à argon ionisé permettant de dissiper 700 mW à 4 880 Å. Les largeurs à mi-hauteur $\Delta\nu$ de la fonction d'appareil et 2γ des bandes étudiées sont respectivement de l'ordre de 1 et 14 cm^{-1}. Comme $\Delta\nu/2\gamma \leqq 1/10$, le spectre obtenu représente sensiblement la forme exacte de la bande.

Les produits utilisés ont la provenance suivante : $HCCl_3$ et $DCCl_3$ (« Merck Uvasol »), $HCBr_3$ («Merck DAB 6»). Les spectres ont été enregistrés par M. F. Zdichavsky.

FONCTIONS DE CORRÉLATION. — L'intensité diffusée en Raman est la somme d'une composante isotrope et d'une composante anisotrope

$$(1)\qquad I(\omega) = \text{Cte}\int_{-\infty}^{+\infty}[A\,G_i(t)+B\,G_a(t)]\exp[-i(\omega-\omega_0)t]\,d\omega$$

avec

$$(2)\qquad G_i(t) = G_{vi}(t) \qquad \text{et} \qquad G_a(t) = G_{va}(t).G_{2R}(t),$$

en négligeant l'interaction vibration-rotation; ω_0 est la pulsation correspondant au maximum d'absorption de la bande; G_{vi} et G_{va} sont les fonctions de corrélation vibrationnelles et G_{2R} la fonction de corrélation rotationnelle.

Pour une lumière polarisée linéairement et pour la géométrie utilisée, les intensités $I_i(\omega)$ et $I_a(\omega)$ s'écrivent :

$$(3)\qquad \begin{cases} I_i(\omega) = I_{||}(\omega)-(4/3)\,I_{\perp}(\omega), \\ I_a(\omega) = 15\,I_{\perp}(\omega). \end{cases}$$

Les fonctions de corrélation normalisées $G_i(t)$, $G_a(t)$ et $G_{2R}(t)$ sont données par

$$(4)\qquad G_{i,a}(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} I_{i,a}(\omega)\exp[-i(\omega-\omega_0)t]\,d\omega \Big/ \int_{-\infty}^{+\infty} I_{i,a}(\omega)\,d\omega,$$

$$(5)\qquad G_{2R}(t) = [(3-4\rho)/3\rho].G_{\perp}(t).[(1/\rho)\,G_{||}(t)-(4/3)\,G_{\perp}(t)]^{-1}$$

$G_{\parallel}(t)$ et $G_{\perp}(t)$ étant des fonctions de corrélation normalisées correspondant respectivement aux géométries parallèle et perpendiculaire, et ρ le facteur de dépolarisation.

Pour les temps longs, les fonctions $G_{2R}(t)$ et $G_{vi}(t)$ peuvent s'écrire sous la forme

$$G(t) = \exp(-t/\tau_2). \qquad (6)$$

τ_2 étant le temps de relaxation rotationnelle τ_2^{rot} ou vibrationnelle τ_2^{vib}.

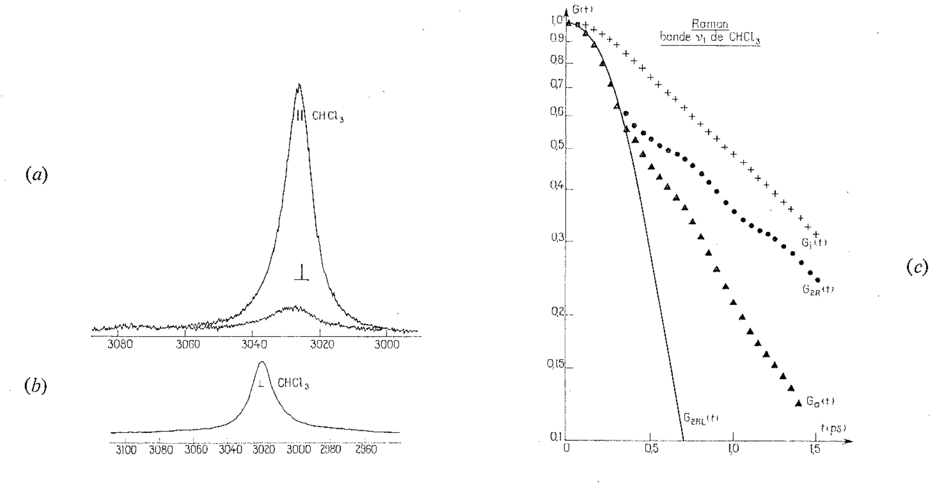


Fig. 1

(*a*) Les deux composantes de la bande ν_1 de $CHCl_3$ liquide à 3,3 μ : (||) géométrie parallèle, (⊥) géométrie perpendiculaire.

(*b*) Composante perpendiculaire (⊥) de la bande ν_1 de $CHCl_3$ liquide à 3,3 μ.

(*c*) Fonctions de corrélation de la bande ν_1 de $CHCl_3$.

On définit également pour les temps courts une fonction de corrélation du rotateur libre pour les molécules toupies symétriques [(12), (13)] :

$$G_{2RL}(t) = \exp[-(3\,k\,T/I_B)\,t^2]. \qquad (7)$$

I_B étant le moment d'inertie relatif à un axe perpendiculaire à l'axe principal de la molécule.

Résultats et discussion. — L'ensemble des figures (*a*) et (*b*) représente les composantes || et ⊥ de la bande ν_1 des haloformes à l'état liquide pur.

A partir du profil Raman quatre fonctions de corrélation normalisées ont été calculées : les fonctions de corrélation isotrope $G_i(t)$ et anisotrope $G_a(t)$ [éq. (4)], la fonction de corrélation rotationnelle $G_{2R}(t)$ [éq. (5)] et la fonction de corrélation du rotateur libre $G_{2RL}(t)$ [éq. (7)]. Ces quatre fonctions sont représentées sur les figures (*c*). L'ensemble des figures (1), (2) et (3) correspond respectivement aux molécules $CHCl_3$, $CHBr_3$ et $CDCl_3$.

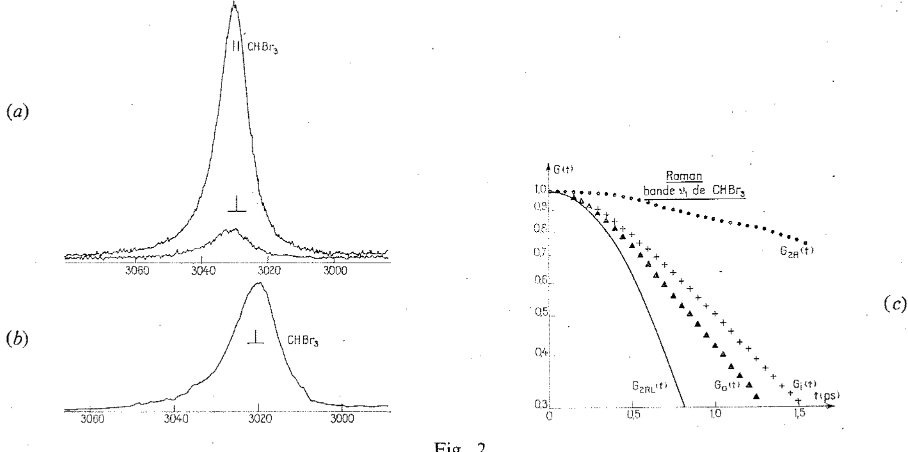


Fig. 2

(a) Les deux composantes de la bande ν_1 de $CHBr_3$ liquide à 3,3 μ :
(‖) géométrie parallèle, (⊥) géométrie perpendiculaire.
(b) Composante perpendiculaire (⊥) de la bande ν_1 de $CHBr_3$ liquide à 3,3 μ.
(c) Fonctions de corrélation de la bande ν_1 de $CHBr_3$.

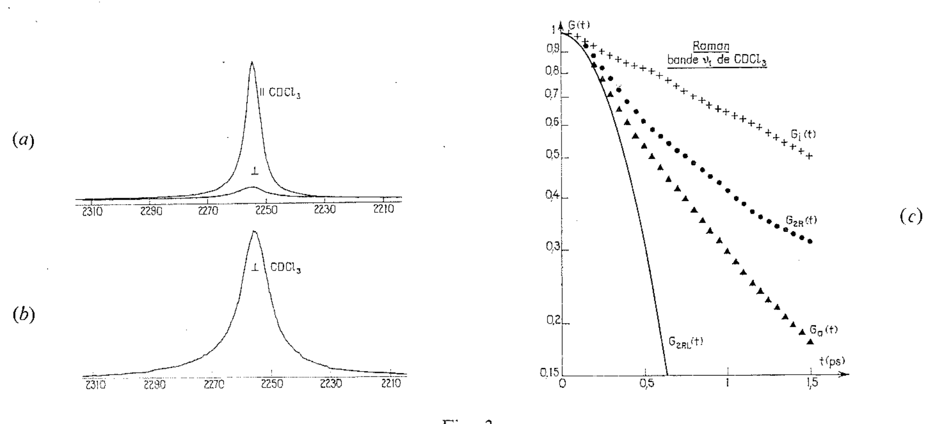


Fig. 3

(a) Les deux composantes de la bande ν_1 de $CDCl_3$ liquide à 4,4 μ :
(‖) géométrie parallèle, (⊥) géométrie perpendiculaire.
(b) Composante perpendiculaire (⊥) de la bande ν_1 de $CDCl_3$ liquide à 4,4 μ.
(c) Fonctions de corrélation de la bande ν_1 de $CDCl_3$.

Les valeurs des paramètres moléculaires utilisées sont données dans le tableau I.

TABLEAU I

Paramètres moléculaires de $CHCl_3$, $CHBr_3$ *et* $CDCl_3$

Molécules	B_v (*) cm^{-1}	ρ
$CHCl_3$	0,11014 ([15])	0,28 ([3])
$CHBr_3$	0,04162 ([15])	0,24 ([17])
$CDCl_3$	0,10842 ([16])	0,31 ([3])

(*) Valeurs calculées à partir des celles des références ([15]) et ([16]) en prenant $c = 2{,}997925.10^{10}$ cm.sec^{-1}.

TABLEAU II

Temps de corrélation τ_2

Molécules	τ_2^{vib} (ps)	τ_2^{rot} (ps)
$CHCl_3$	1,2	1,3
$CHBr_3$	1,0	4,3
$CDCl_3$	2,1	1,5

A partir de l'équation (6), nous avons déterminé les valeurs des temps de relaxation τ_2^{vib} et τ_2^{rot} (tableau II). D'après les valeurs de τ_2^{rot}, il apparaît que la relaxation rotationnelle est analogue pour $CHCl_3$ et $CDCl_3$. D'autre part, on note un effet vibrationnel prédominant pour $CHBr_3$.

Les valeurs de τ_2^{vib} obtenues pour $CHCl_3$ et $CHBr_3$ sont voisines. Cela justifie une des approximations que nous avons faite en appliquant la théorie de Bratos et Maréchal : l'énergie de la vibration ν_1 étant pratiquement localisée dans le vibrateur CH, les molécules d'haloformes sont alors assimilables à des molécules diatomiques.

La deuxième approximation concerne l'étude des liquides purs. La méthode de la dilution isotopique ([14]) permet d'en vérifier la validité. Cette étude fera l'objet d'un prochain travail.

(*) Séance du 21 octobre 1974.

([1]) S. Bratos et E. Maréchal, *Phys. Rev.*, A, 4, 1971, p. 1078.
([2]) H. J. Clase et H. W. Kroto, *Mol. Phys.*, 15, 1968, p. 167.
([3]) N. V. Zubova, N. E. Shalomeyeva, V. S. Gorelik et M. M. Sushchinskii, *Opt. Spectrosc.*, 27, 1969, p. 508.
([4]) H. W. Kroto et J. J. C. Teixeira-Dias, *Mol. Phys.*, 18, 1970, p. 773.
([5]) W. G. Rothschild, *J. Chem. Phys.*, 53, 1970, p. 3265.
([6]) F. J. Bartoli et T. A. Litovitz, *J. Chem. Phys.*, 56, 1972, p. 404 et 413.
([7]) I. Laulicht et S. Meirman, *J. Chem. Phys.*, 59, 1973, p. 2521.
([8]) J. H. Campbell et J. Jonas, *Chem. Phys. Lett.*, 18, 1973, p. 441.
([9]) D. L. van der Hart, *J. Chem. Phys.*, 60, 1974, p. 1858.
([10]) P. C. M. van Woerkom, *Thèse*, Leiden, 1974.
([11]) J. Soussen-Jacob, E. Dervil et J. Vincent-Geisse, *Mol. Phys.*, 28, 1974, p. 935.
([12]) W. A. Steele, *J. Chem. Phys.*, 38, 1963, p. 2411.
([13]) A. G. St Pierre et W. A. Steele, *Phys. Rev.*, 184, 1969, p. 172.
([14]) P. C. M. van Woerkom, J. de Bleyser et J. C. Leyte, *Chem. Phys. Lett.*, 20, 1973, p. 592.
([15]) M. S. Lojko et Y. Beers, *J. Nat. Bur. Stand.*, 73 A, 1969, p. 233.
([16]) D. B. Mac Lay et G. Winnewisser, *J. Mol. Spectry.*, 44, 1972, p. 32.
([17]) M. Magat, *Effet Raman*, Hermann et Cie, Paris, 1937.

A. R. :
Universistät Ulm (MNH),
Sektion für Schwingungsspektroscopie,
D. 7900 *Ulm,*
République Fédérale d'Allemagne;

I. R.-S., C. B. et N.-V.-T. :
Laboratoire d'Infrarouge,
Laboratoire associé au C. N. R. S.,
Université de Paris VI,
Bât. 350,
91405 *Orsay.*

SPECTROCHIMIE. — *Spectres de résonance paramagnétique électronique de quelques radicaux plans du type diarylméthyle.* Note (*) de MM. **Pascal Devolder** et **Pierre Goudmand**, transmise par M. Jean Barriol.

Les spectres de résonance paramagnétique électronique (RPE) des quatre radicaux suivants : 9-thioxanthyle (I), 9-anthronyle (II), 9 (9′-anthranyl) anthronyle (III) et 9-phényl anthronyle (IV) sont obtenus et comparés aux spectres simulés correspondants. L'attribution des couplages hyperfins est établie par analogie avec des radicaux similaires. La remarquable constance du couplage hyperfin $a_9 \sim 12{,}5$ G pour les radicaux I, II et xanthyle est en accord avec une réattribution récente du spectre du radical diphénylméthyle.

I. Spectres RPE des radicaux I, II, III et IV. — 1. *Résultats.* — Les spectres RPE des radicaux I, II, III, IV ramenés à leurs constantes de couplage hyperfins, sont rassemblés dans le tableau.

5 S 4 6 3 7 2 8 9 1

O C

O C OH

O C ortho meta para

I II III IV

Tableau

Position du proton		I	II	III	IV
Constantes de couplage (G)	9 ± 0,10 G.....	11,82	11,86	–	–
	1,8 ± 0,03 G.....	3,20	3,05	3,01	3,02
	2,7 »	1,07	1,06	0,99	1,01
	3,6 »	3,85	3,54	3,34	3,37
	4,5 »	1,07	0,875	0,80	0,84
	ortho »	–	–	–	1,01
	méta ± 0,01 G.....	–	–	–	0,36
	para »	–	–	–	0,36
Solvant, température (°C)............		*o*-terphényl 300	*o*-terphényl 230	fluorénone 150	*m*-xylène 20
Largeur de raie : (expérimentale et simulée)..........		0,14	0,07	0,12	0,06

L'attribution des constantes de couplage aux protons correspondants est établie par analogie avec des radicaux très voisins tels que les radicaux xanthyle ([1]), phenylxanthyle [([1]), ([2])] et phénylthioxanthyle ([3]) pour lesquels des deutériations sélectives permettent une attribution sans ambiguïté. Dans notre cas, cette méthode semble plus judicieuse

que les calculs de densités, de spin puisque, par exemple, de tels calculs effectués suivant les méthodes de Mac Lachlan [(1), (2), (3)] ou INDO (2) prévoient toujours $| a_3 | < | a_1 |$, en désaccord avec l'expérience.

2. *Discussion.* — Un spectre différent de celui de la figure 1 et moins résolu ($a_2 = a_4$) a été attribué par ailleurs au radical II (4). L'obtention de couplages hyperfins très voisins pour les radicaux II, III et IV confirme notre attribution du spectre de la figure 1 au radical II.

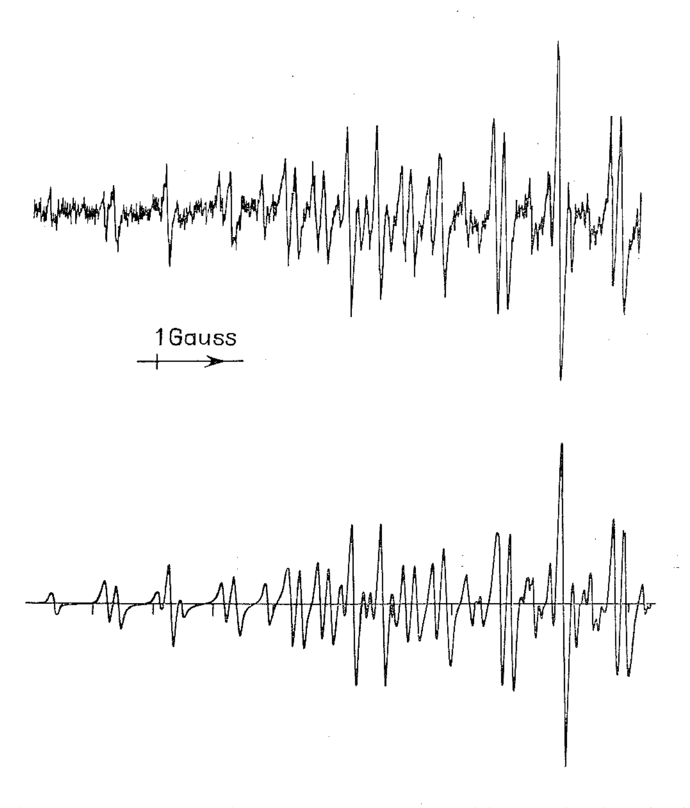


Fig. 1. — Partie gauche du doublet principal du spectre RPE expérimental (haut) et simulé (bas) de II.

Pour le radical III (*fig.* 2) déjà observé par thermolyse de la bianthrone [(5), (6)], l'absence de constantes de couplage pour les protons de la moitié du radical contenant le groupement hydroxyle est expliquée (5) par un angle de 80° entre les deux moitiés de la molécule. Des travaux récents sur la stéréochimie de l'anion du 9-9′ bianthranyle confirment cette hypothèse (7).

L'observation de valeurs anormalement élevées pour les couplages hyperfins des protons ortho du radical IV est à rapprocher de la situation analogue rencontrée pour les radicaux phényl-xanthyl (2), -thioxanthyl (3) et -sélénoxanthyl. De plus, l'équivalence des protons méta et para est également établie sans ambiguïté pour le radical phényl-xanthyl (2). Ces particularités sont qualitativement expliquées par le modèle théorique de « rotation restreinte » proposé par Lunazzi [(2), (3)].

3. *Remarque.* — A propos des spectres RPE des radicaux diphénylméthyle et 9-fluorényle : la constante de couplage a_9 des radicaux diphénylméthyle et fluorényle substitués ou non a fait l'objet d'une longue controverse : la grande diversité des valeurs de a_9 [pour une revue récente, *voir* (8)] contraste avec la constante relative de $a_9 \sim 12{,}5$ G pour les radicaux I, II et xanthyle. De plus, les valeurs très proches du paramètres de sépa-

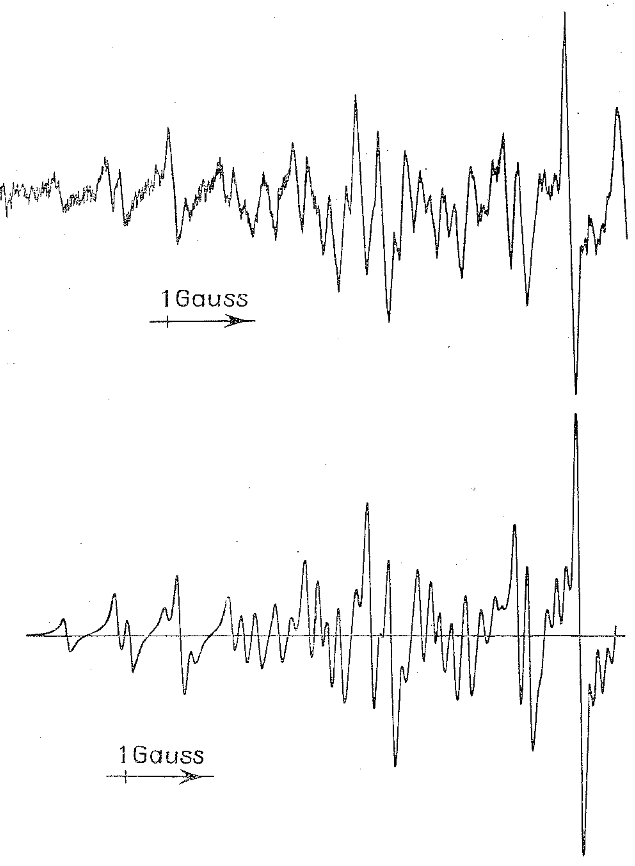


Fig. 2. — Partie gauche du spectre RPE expérimental (haut) et simulé (bas) de III.

ration à champ nul D pour les carbènes correspondants [(9), (10), (11)] montre que l'on doit s'attendre à des densités de spin π voisines sur le carbone C_9. Nos résultats, en bon accord avec la valeur récente et définitive de a_9 pour le radical non plan diphénylméthyle (12), permettent de prévoir une valeur de a_9 de l'ordre de 12 $\sim$ 13 G pour le radical 9-fluorényle, en désaccord avec les travaux de Dalton et coll. (13).

II. Partie expérimentale. — Les radicaux I et II sont préparés par thermolyse de leurs dimères, le bithioxanthyle [(15), (16)] et le bianthronyle [(15), (16)].

Au-dessus de 270-280°C, température de décompostiton du bianthronyle, la solution devient verte et le radical II disparaît au profit de III.

Luckhurt (5) a observé par ailleurs un spectre RPE moins résolu du radical III produit par thermolyse de la bianthrone. La bianthrone, dont le thermochromisme

(forme jaune ⇄ forme verte) fait l'objet de nombreux travaux ([14]), se forme probablement durant la décomposition du bianthronyle. Le radical IV s'obtient par thermolyse de la phénylanthrone [([16]), ([15])].

(*) Séance du 14 octobre 1974.

([1]) M. D. SEVILLA et G. WINCOW, *J. Phys. Chem.*, 72, 1968, p. 3635 et 3641.
([2]) L. LUNAZZI, A. MANGINI, G. PLACUCCI et C. VINCENZI, *J. Chem. Soc. Perkin*, 1, 1972, p. 2418.
([3]) L. LUNAZZI, A. MANGINI, G. PLACUCCI, C. VINCENZI et I. DEGANI, *Mol. Phys.*, 19, 1970, p. 543.
([4]) T. YOSHIDA, Y. VENO et S. WAKABAYASHI, *Kogyo Kagaku Zasshi*, 72, 1969, p. 338.
([5]) I. AGRANAT, M. RABINOVITZ, H. R. FALLE, G. R. LUCKHURST et J. N. OCKWELL, *J. Chem. Soc.*, (B), 1970, p. 294.
([6]) L. S. SINGER, I. C. LEWIS, T. RICHERZHAGEN et G. WINCOW, *J. Phys. Chem.*, 75, 1971, p. 290.
([7]) M. HOSHIMO, K. KIMURA et M. IMAMURA, *Chem. Phys. Lett.*, 20, 1973, p. 193.
([8]) F. A. NEUGEBAUER et W. R. GROH, *Tetrahedron Letters*, 1973, p. 1005.
([9]) C. A. HUTCHISON Jr et B. E. KOHLER, *J. Chem. Phys.*, 51, 1969, p. 3327.
([10]) (*a*) R. W. BRANDON, G. L. CLOSS, C. E. DAVOUST, C. A. JUTCHISON Jr, B. E. KOHLER et R. SILLEY. *J. Chem. Phys.*, 43, 1965, p. 2006; (*b*) C. A. HUTCHISON et G. A. PEARSON, *J. Chem. Phys.*, 47, 1967, p. 520.
([11]) P. DEVOLDER, P. BOURLET, C. DUPRET et O. DESSAUX, *Chem. Phys. Lett.*, 14, 1972, p. 57.
([12]) A. R. BASSINDALE, A. J. BOWLES, A. HUDSON et R. A. JACKSON *Tetrahedron letters*, 1973, p. 3185.
([13]) (*a*) D. R. DALTON et S. A. LIEBMAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1969, p. 1194; (*b*) S. A. LIEBMAN, D. R. DALTON, T. JNUDSEN et G. UNDERWOOD, *J. Mag. Reson.*, 10, 1973, p. 85.
([14]) (*a*) G. KORTÜM et K. W. KOCH, *Chem. Ber.*, 100, 1967, p. 1515; (*b*) Z. R. GRABOWSKI et M. S. BALASIEWICZ, *Trans. Faraday Soc.*, 63, 1968, p. 3346.
([15]) G. CAUQUIS et G. REVERDY, *Tetrahedron letters*, 1967, p. 1493.
([16]) Nous tenons à remercier G. Cauquis et G. Reverdy pour la préparation de ces produits.

Université des Sciences et Techniques de Lille,
U. E. R. de Chimie,
Laboratoire de Physicochimie des États excités et des Radicaux libres,
B. P. n° 36, 59650 *Villeneuve-d'Ascq.*

RADIOCHIMIE. — *Irradiation γ de l'adénine. Identification des substances de radiolyse.* Note (*) de Mme **Nicole Mariaggi** et M. **Robert Téoule**, présentée par M. Louis Néel.

Par action du rayonnement γ (6.10^6 rd) sur l'adénine en solution aqueuse aérée (4.10^{-3} M/l), (pH neutre) les substances de radiolyse suivantes sont obtenues : allantoxaidine, acide cyanurique, acide parabanique, triuret, biuret, formyl-urée et cyanoformamidine. La structure de ces susbtances ainsi que celle de la 8-hydroxy-adénine est en faveur d'un mécanisme impliquant l'attaque du carbone 8 et de la double liaison 4-5 du cycle purique.

L'étude de la radiolyse de l'adénine en solution aqueuse a été entreprise dans le cadre des recherches sur la radiochimie des acides nucléiques. Alors que les effets des radiations ionisantes sur les bases pyrimidiques sont bien connus, les travaux concernant la radiolyse des bases puriques sont paradoxalement peu nombreux [(1), à (7)]. Malgré quelques difficultés technologiques (faible solubilité par exemple) il est possible d'apporter quelques précisions sur les mécanismes de radiolyse de l'adénine, en particulier en milieu aéré. Dans ce travail, nous avons identifié sept nouveaux produits d'irradiation ainsi que deux composés déjà connus.

Deux sites d'attaque par les espèces issues de la radiolyse de l'eau avaient été envisagés, à savoir le carbone 8 et la double liaison 4-5. Van Hemmen (2) a mis en évidence le rôle des radicaux $OH^•$ dans la formation de la 8-hydroxyadénine puis l'intervention des e^-_{aq} et des radicaux $H^•$ dans l'ouverture de la boucle imidazole. En présence d'oxygène, et par analogie avec les phénomènes d'oxydation des bases puriques, Scholes (4) a émis l'hypothèse d'une attaque de la liaison 4-5 par les radicaux $OH^•$, puis formation d'un peroxyde instable suivi d'une transposition et d'une dégradation de la molécule. La structure des produits que nous avons identifiés est en accord avec les deux hypothèses relatives à la réactivité du carbone 8 et de la liaison 4-5 vis-à-vis des espèces oxydantes issues de la radiolyse de l'eau.

TABLEAU

Rf des produits de radiolyse γ de l'adénine

Produits	N°	Rf chromatographiques	
		Solvant A	Solvant B
Adénine	I	0,44	0,34
8-hydroxyadénine	II	0,42	0,52
Allantoxaidine	III	0,41	0,57
Acide cyanurique	IV	0,47	0,89
Acide parabanique	V	0,61	0,92
Cyanoformamidine	VI	0,59	0,78
Triuret	VII	0,47	0,78
Biuret	VIII	0,43	0,70
Formyl urée	IX	0,59	0,78
Urée	X	0,31	0,37

Les produits II [(1), (2), (7)] et X (5) étaient déjà connus.
Solvant A : Chloroforme-méthanol-eau (4 : 2 : 1) phase inférieure additionnée de 5 % de méthanol
Solvant B : Acétate d'éthyle-isopropanol-eau (75 : 16 : 9).

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — L'adénine (produit commercial « Sigma », purifié avant emploi; produit marqué $^{14}C_8$, département des Radioéléments de Saclay) est irradiée en solution aqueuse aérée (4.10^{-3} M/l) par une source au cobalt (6 000 rads/mn) à une dose de 6.10^6 rd. La solution irradiée, après évaporation à sec, est reprise par du méthanol. Les produits de radiolyse dont séparés sur plaques de silice « Macherey Nagel » N/HR/UV contenant de l'amidon comme liant à l'aide de deux systèmes de solvants. Les composés sont repérés par autoradiographie, extraits puis caractérisés par des méthodes spectrométriques. La 8-hydroxyadénine ([8]), l'allantoxaidine ([9]), le triuret ([10]) et la cyanoformamidine ([11]) témoins, ont été obtenus par synthèse.

RÉSULTATS. — Neuf produits de radiolyse contenant le carbone 8 de l'adénine ont été identifiés et sont rassemblés dans le tableau.

Les formules des composés I à VI sont les suivantes :

Tous ces composés ont été identifiés par comparaison des Rf chromatographiques et des spectres infrarouges avec ceux des substances témoins. De plus, les structures du triuret, de la 8-hydroxyadénine, de l'allantoxaidine, de l'acide cyanurique et de la cyanoformamidine ont été contrôlées par spectrométrie de masse. La spectrométrie ultraviolette et la RMN ont apporté une vérification supplémentaire pour l'identification de la 8-hydroxyadénine.

8-*hydroxyadénine*. — Ce composé est l'un des produits primaires de la radiolyse de l'adénine [([2]), ([7])].

Allantoxaidine et acide cyanurique. — La présence de ces deux composés apporte des arguments en faveur du mécanisme envisagé par Scholes ([4]). L'allantoxaidine peut être obtenue également par oxydation de l'acide urique et les modèles de réactions proposés au cours de l'oxydation photosensibilisée ([12]) font intervenir un intermédiaire résultant de l'attaque de la liaison 4-5 par les espèces oxydantes avant le réarrangement de la molécule.

Il est possible que la 8-hydroxyadénine soit le produit primaire de radiolyse et que l'addition d'un radical $OH^{\bullet}$ ait lieu sur ce composé ou sur un dioxyde de l'adénine. En effet, dans nos conditions expérimentales, nous n'avons observé ni hypoxanthine, ni acide urique, qui correspondraient à une désamination avant dégradation du cycle purique. Il est possible que ces deux composés soient détruits aux doses que l'on utilise, l'acide urique en particulier étant plus radiosensible que l'adénine ([4]). Cependant, Dryhurst ([13]) a étudié l'oxydation électrochimique de l'adénine et dans ce cas un glycol 4-5 se formerait à partir de la 2-8-di-hydroxyadénine. Ces auteurs ont supposé l'existence d'un isocyanate $HN{=}\underset{6}{C}{=}\underset{1}{N}{-}\underset{2}{CO}{-}NH_2$ qui correspondrait à la rupture du cycle pyrimidique, ce qui montre que le groupement NH_2 est stable et que, dans certains cas, la liaison 4-5 peut réagir avec des oxydants sans qu'il y ait désamination.

Par analogie avec les travaux de Hartman ([9]) sur l'oxydation de l'acide urique ^{14}C par H_2O_2, on peut supposer que l'allantoxaidine contient le carbone 4 :

Cependant, avant de conclure, cette hypothèse doit être vérifiée.

Uréides. — Parmi les uréides que nous avons identifiés, le triuret, le biuret, l'acide parabanique et l'urée contiennent le carbone 8 et la liaison 7-8 a été préservée. Si l'on compare ces résultats avec les produits d'oxydation des bases puriques en particulier l'adénine ([13]) et avec les substances de radiolyse de l'acide urique ([14]), on peut admettre que la formation de ces uréides est due à la réactivité de la liaison 4-5 vis-à-vis des radicaux $OH^{\bullet}$. En effet, le glycol 4-5 de la 2-8-di-hydroxyadénine cité précédemment ([13]) conduit parmi d'autres dérivés à l'acide parabanique et à l'urée. L'attaque de la liaison 4-5 de l'acide urique, par les radicaux $OH^{\bullet}$, conduit à la formation d'acide parabanique, urée et triuret ([14]).

Cyanoformamidine. — Ce composé contenant le carbone 8 se forme par un mécanisme encore inexpliqué.

Les structures des produits que nous avons identifiés, la cyanoformamidine mise à part, montrent qu'il existe une certaine analogie ([4]) entre les mécanismes de radiolyse en présence d'oxygène et les réactions d'oxydation des bases puriques dans lesquelles le carbone-8 et la liaison 4-5 sont les principaux sites d'attaque des espèces oxydantes.

(*) Séance du 9 septembre 1974.

([1]) C. Ponnamperuma, R. M. Lemmon et M. Calvin, *Radiat. Res.*, 18, 1963, p. 540.
([2]) J. J. Van Hemmen et J. F. Bleichrodt, *Radiat. Res.*, 46, 1971, p. 444.
([3]) H. J. Rhaese, *Biochim. Biophys. Acta*, 166, 1968, p. 311.
([4]) G. Scholes, *Progress in Biophys. and Molecular Biology*, 13, 1963, p. 59.
([5]) J. Holian et W. M. Garrison, *J. Phys. Chem.*, 71, 1967, p. 462.
([6]) R. Pleticha Lansky, *Int. J. Rad. Biol.*, 14, 1968, p. 331.
([7]) J. J. Conlay, *Nature*, 197, 1963, p. 555.
([8]) L. F. Cavalieri et A. Bendich, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 2587.
([9]) S. C. Hartman et J. Fellig, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 1051.
([10]) R. C. Haworth et F. G. Mann, *J. Chem. Soc.*, 1943, p. 603.
([11]) K. Shirai, K. Odo et K. Sugino, *J. Org. Chem.*, 23, 1958, p. 100.
([12]) T. Matsuura et I. Saito, *Chem. Comm.*, 1967, p. 693.
([13]) G. Dryhurst, *Fortschr. Chem. Forsch.*, 34, 1972, p. 47.
([14]) Y. Le Roux, J. P. Boulanger et R. Arnaud, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1757.
([15]) Mme Georges, Melles Ducolomb et Pouchot, MM. Cadet et Ulrich ont collaboré à ce travail.

Laboratoire de Radiobiologie,
Département de Recherche fondamentale,
Centre d'Études nucléaires,
B. P. n° 85,
Centre de Tri,
38041 *Grenoble-Cedex.*

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Insertion d'un fluorophore anthracénique dans une chaîne de polystyrène. Étude des mouvements locaux par inhibition et polarisation de fluorescence.* Note (*) de MM. **Bernard Valeur**, **Paul Rempp** et **Lucien Monnerie**, présentée par M. Georges Champetier.

La synthèse d'un polystyrène contenant un noyau anthracène inséré dans la chaîne principale est décrite. Les mesures d'inhibition et de polarisation de fluorescence effectuées sur ce polymère montrent que la fonction d'autocorrélation d'orientation des liaisons ne suit aucune des lois actuellement proposées.

Pour étudier les mouvements locaux dans les macromolécules, la polarisation de la fluorescence émise par un fluorophore fixé à la chaîne apporte de précieux renseignements.

Dans le cas le plus simple où les mouvements de rotation sont isotropes, la fonction d'autocorrélation d'orientation est une exponentielle simple du type

$$M_2(t) = \exp\left(-\frac{3t}{\rho}\right), \tag{1}$$

où ρ désigne le temps de relaxation. Dans ces conditions, l'anisotropie moyenne $\bar{r}$ de la fluorescence satisfait à la relation de Perrin (1) :

$$\frac{1}{\bar{r}} = \frac{1}{r_0}\left(1 + \frac{3\tau}{\rho}\right) \tag{2}$$

dans laquelle r_0 est l'anisotropie fondamentale et τ la durée de vie du fluorophore.

Dans le modèle d'une chaîne soumise à des mouvements à trois liaisons, deux d'entre nous (2) ont établi une nouvelle expression de la fonction d'autocorrélation

$$M_2(t) = \exp\left(\frac{t}{\rho}\right) \operatorname{erfc}\sqrt{\frac{t}{\rho}}, \tag{3}$$

où erfc est la fonction complémentaire de la fonction erreur et ρ le temps de relaxation pouvant être exprimé en fonction de la fréquence des sauts et d'un paramètre caractérisant la structure conformationnelle de la chaîne. Cette expression conduit à la relation

$$\frac{1}{\bar{r}} = \frac{1}{r_0}\left(1 + \sqrt{\frac{\tau}{\rho}}\right). \tag{4}$$

Afin de contrôler la validité de ce modèle, nous avons utilisé la méthode développée par Heintz (3), puis reprise par Weill (4) qui consiste à effectuer des mesures du taux de polarisation de fluorescence pour diverses durées de vie, grâce à des additions successives d'un inhibiteur du fluorophore.

Pour refléter au mieux le comportement de la chaîne, il est très important que le fluorophore soit le moins volumineux possible et que sa rotation propre ne produise pas une

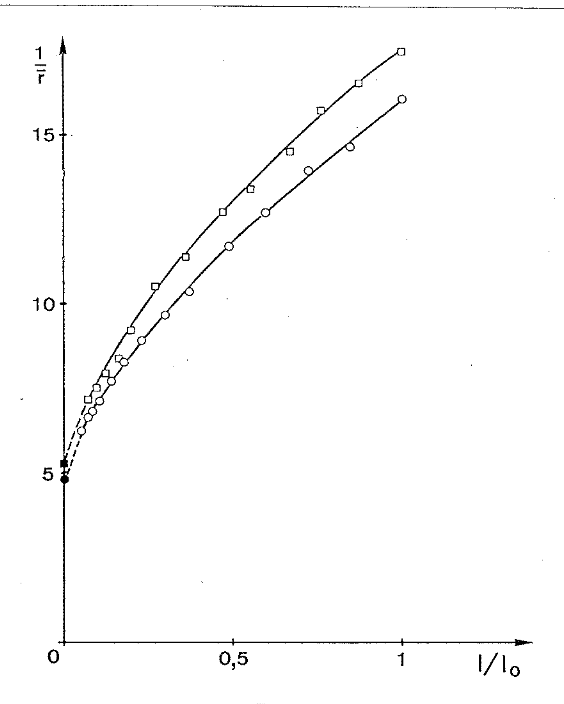


Fig. 1. — Variations de $1/\bar{r}$ représentées en fonction de I/I_0.

○ Solution dans le dichloro-1.2 éthane.

□ Solution dans le chloroforme.

Les durées de vie en absence d'inhibiteur sont respectivement 7,3 et 6,7 ns dans le dichloro-1.2 éthane et dans le chloroforme.

dépolarisation supplémentaire de la fluorescence. C'est pourquoi nous avons réalisé la synthèse d'un polystyrène possédant un noyau anthracène inséré de la façon suivante :

------ CH_2—CH—CH_2—(anthracène)—CH_2—CH—CH_2------

La double flèche indique la direction des moments de transition d'absorption et d'émission pour le premier état singulet.

Synthèse. — La méthode consiste à ajouter un agent de couplage bifonctionnel à du polystyrène « vivant » monofonctionnel préparé par voie anionique ([5]). L'agent de couplage choisi est le bis (bromométhyl)-9.10 anthracène obtenu ([6]) par l'intermédiaire du bis (chlorométhyl)-9.10 anthracène ([7]).

La polymérisation du styrène, amorcée par du cumylpotassium a été réalisé dans le tétrahydrofuranne à −50°C sous argon. Après avoir effectué un prélèvement, l'agent de

couplage est ajouté progressivement, en maintenant la température à $-50^\circ C$, jusqu'à un léger excès par rapport à la quantité théorique nécessaire à un couplage total. En laissant la température revenir lentement à l'ambiante, une décoloration progressive puis totale est observée.

L'analyse par chromatographie par perméation de gel du polymère obtenu et du prélèvement montre bien que la masse a été sensiblement doublée grâce au couplage. ($\overline{M}_p = 34\,000$ pour le prélèvement et 69 000 pour le polymère couplé).

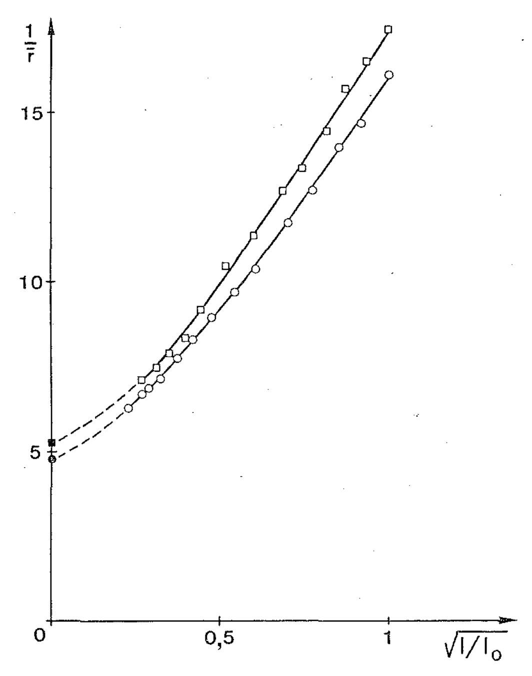


Fig. 2. — Variations de $1/\bar{r}$ représentées en fonction de $\sqrt{I/I_0}$.
○ *Solution dans le dichloro-1.2 éthane.*
□ Solution dans le chloroforme.

Le polystyrène ainsi préparé est reprécipité plusieurs fois dans le méthanol jusqu'à élimination totale de traces de fluorophore libre.

Mesures de l'anisotropie moyenne d'émission a divers taux d'inhibition. — L'inhibiteur utilisé est le tétrachlorure de carbone. Nous avons vérifié que la durée de vie moyenne du *fluorophore inséré dans la chaîne, mesurée par la technique du photoélectron unique,* restait proportionnelle à l'intensité de fluorescence pour divers taux d'inhibition. Il suffit donc de suivre les variations de l'anisotropie moyenne en fonction de l'intensité. Ces deux grandeurs sont définies par les relations

$$\bar{r} = \frac{I_{||} - I_{\perp}}{I_{||} + 2 I_{\perp}},$$

$$I = I_{||} + 2 I_{\perp},$$

où I_{II} et $I_{\perp}$ sont les composantes respectivement parallèle et perpendiculaire au champ électrique de la lumière excitatrice polarisée. Elles ont été mesurées sur l'appareil PF 1 de la Société Doignon-Magot décrit dans la référence ([8]).

Le chloroforme et le dichloro-1.2 éthane ont été choisis comme solvants en raison, d'une part de leur similitude de nature chimique avec le tétrachlorure de carbone, d'autre part des viscosités comparables de ces trois composés. Il est ainsi possible d'ajouter le tétrachlorure de carbone en quantité non négligeable tout en limitant les modifications de comportement de la chaîne.

Sur la figure 1 les valeurs de $1/\bar{r}$ ont été représentées en fonction de I/I_0 et sur la figure 2 en fonction de $\sqrt{I/I_0}$. Ces mesures ont été complétées par la détermination des anisotropies fondamentales obtenues par l'analyse de la décroissance de la fluorescence polarisée des solutions en l'absence d'inhibiteur.

Les résultats montrent que le comportement du colorant inséré dans la chaîne n'obéit ni à une loi linéaire en I/I_0 c'est-à-dire en τ, ni en $\sqrt{\tau}$. Cette constatation se trouve d'ailleurs confirmée par le fait que les courbes de déclin de la fluorescence polarisée correspondantes, ne sont pas compatibles avec des fonctions d'autocorrélation du type (1) ou du type (3).

(*) Séance du 4 novembre 1974.

([1]) F. Perrin, *J. Phys. Rad.*, 7, 1926, p. 390.
([2]) B. Valeur, L. Monnerie et J.-P. Jarry, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 589.
([3]) E. Heintz, *J. Chim. Phys.*, 48, 1951, p. 545.
([4]) G. Weill, *Comptes rendus*, 272, série B, 1971, p. 116.
([5]) G. Finaz, Y. Gallot, J. Parrod et P. Rempp, *J. Polymer Sc.*, 58, 1962, p. 1363.
([6]) B. W. Miller, R. W. Amidon et P. O. Tawney, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 2845.
([7]) J. H. Golden, *J. Chem. Soc.*, 1961, p. 3741.
([8]) L. Monnerie et J. Néel, *J. Chim. Phys.*, 1965 p. 504; notice Société Doignon et Magot, 44, rue de la Gare, 94110 Arcueil.

Laboratoire de Physicochimie structurale
et macromoléculaire
associé au C.N.R.S.,
École Supérieure de Physique
et de Chimie industrielles
de la Ville de Paris,
10, *rue Vauquelin,*
75231 *Paris-Cedex* 05

et

Centre de Recherches sur les Macromolécules,
6, *rue Boussingault,*
67000 *Strasbourg.*

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Étude de la gélification du PVC extrudé par analyse thermique différentielle.* Note (*) de MM. **Jean-Marie Pouliquen**, **Romane Mezencev** et Mlle **Suzanne Offret**, présentée par M. Georges Champetier.

Par rapport à des produits de même composition chimique bien gélifiés des échantillons de chlorure de polyvinyle (PVC) extrudés mal gélifiés révèlent

— à l'observation au microscope à balayage : des hétérogénéités appelées grains,

— à l'analyse thermique différentielle : une transition supplémentaire qui peut être utilisée pour l'étude et le contrôle de la gélification du PVC.

En l'absence de théories précises et vérifiées par l'expérience, nous appelons gélification l'ensemble des transformations subies par les grains du PVC depuis l'instant de leur introduction dans l'extrudeuse à l'état de poudre jusqu'à leur sortie au niveau de la filière dans un état visqueux.

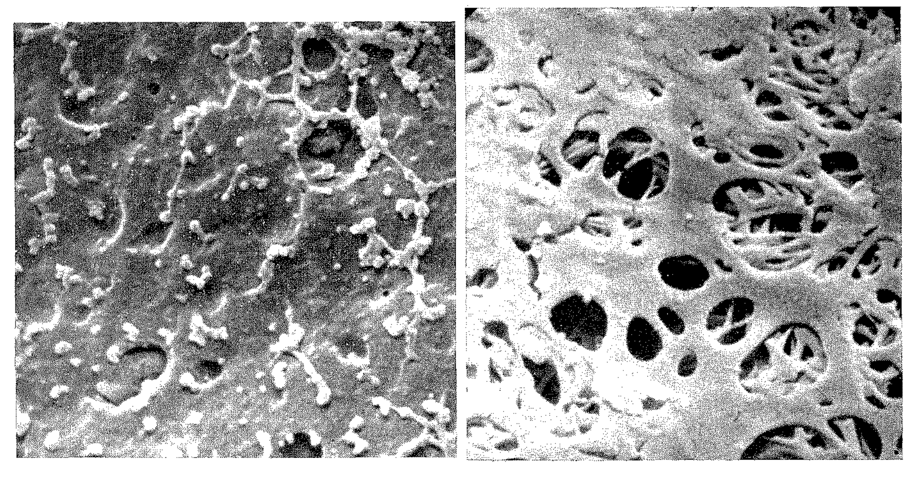


Fig. 1 Fig. 2.

Fig. 1. — Micrographie de PVC mal gélifié, G = 6 000.

Fig. 2. — Micrographie de PVC bien gélifié, G = 6 000.

Nous avons étudié uniquement des échantillons en PVC non plastifié. Nos échantillons avaient la même composition chimique à l'exception de l'un d'entr'eux auquel il avait été uniquement ajouté un produit gélifiant. Les différents états des produits ont été essentiellement obtenus par utilisation d'extrudeuses différentes plus ou moins performantes quant à la gélification.

L'observation des différents produits au microscope à balayage, soit sur échantillons cassés, soit sur échantillons polis nous a montré que les produits mal gélifiés sont caractérisés par l'existence de gros grains nettement séparés de la matrice environnante. Ces grains sont parfois accolés en parois (*fig.* 1 et 2). Des essais divers nous ont montré que les produits mal gélifiés sont ceux qui présentent les caractéristiques mécaniques les moindres.

La caractérisation précise des produits par des observations microscopiques est cependant difficile, de plus cette observation n'est pas susceptible de fournir sous forme de signal utilisable un test de contrôle de la qualité de la gélification. Nous avons soumis nos échantillons à l'analyse thermique différentielle (ATD).

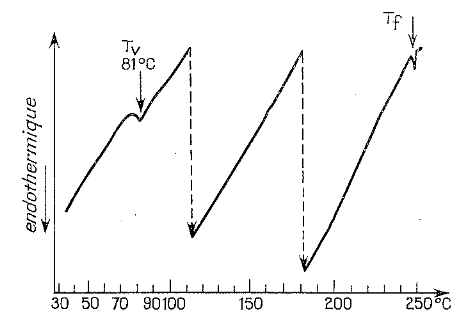


Fig. 3. — Analyse thermique différentielle de PVC bien gélifié.

L'analyse thermique différentielle est un des moyens utilisés pour détecter les transitions dans les polymères et étudier leur stabilité. C'est ainsi que l'on peut mettre en évidence une transition vitreuse à une température $T_v = 81°C$ très inférieure à la température de décomposition rapide $T_f = 240\text{-}250°C$. La figure 3 montre les différentes transitions que nous avons relevées sur nos PVC gélifiés.

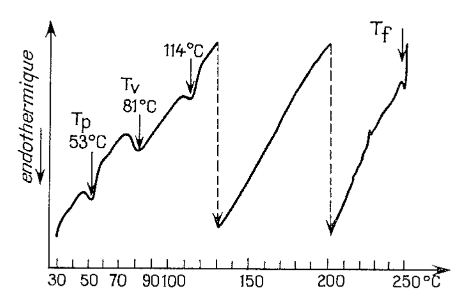


Fig. 4. — Analyse thermique différentielle de PVC mal gélifié.

La figure 4 montre les transitions supplémentaires observées sur les produits mal gélifiés l'une d'entre elles est caractéristique et apparaît à $T_p = 53°C$ dans les conditions de l'analyse. D'autres transitions apparaissent au-dessus de la transition vitreuse vers 114 et 123°C. Ces dernières transitions n'apparaissent cependant pas de façon régulière, uniquement dans les produits mal gélifiés; nous avons observé aussi la deuxième transition dans un échantillon qui passait pour être bien gélifié.

De plus, ces deux dernières transitions ne sont pas réversibles donc de même nature que les transitions T_p ou T_v comme le montrent les courbes d'analyse après trempe (*fig.* 5). La transition à 114°C disparaît après trempe.

Ces expériences de trempe montrent que la transition T_p semble être de même nature que la transition vitreuse. Elle n'est pas liée au degré de cristallinité mais au contraire à des modifications qui se produisent dans des domaines amorphes.

Nous pensons que l'explication de la transition T_p est dans les interfaces observées. Ces interfaces limitent la longueur d'une certaine proportion de chaînes de polymère et introduisent des fréquences propres de vibrations différentes de celles des chaînes plus longues.

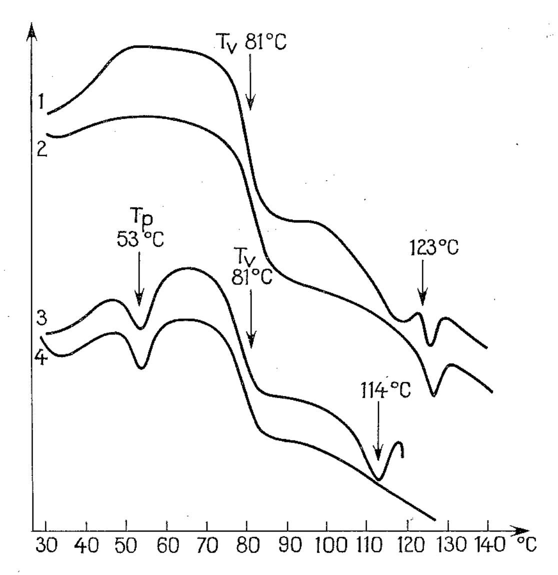


Fig. 5. — Analyse thermique différentielle après trempe :
(1)-(2) PVC bien gélifié avant et après trempe;
(3)-(4) PVC mal gélifié avant et après trempe.

L'analyse thermique différentielle fournit un moyen considérablement plus simple que la microscopie électronique pour détecter indirectement ces interfaces qui, sur le plan mécanique, jouent un rôle d'hétérogénéités.

(*) Séance du 30 septembre 1974.

(1) A. GONZE, *Chimie et Industrie-Génie chimique*, 104, nos 4 et 5, 3, 1971, p. 422.

Laboratoire de Physique du Métal,
3, *rue du Maréchal-Joffre,*
E. N. S. M.,
44000 *Nantes;*
Laboratoire de Chimie organique macromoléculaire,
Faculté des Sciences du Mans,
route de Laval,
72000 *Le Mans.*

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Sur les réactions entre le difluorodichlorure de carbone et les métaux du groupe* II B. Note (*) de Mme **Danièle Barthès** et M. **Marcel Chaigneau**, présentée par M. Paul Laffitte.

Entre 300 et 500°C on observe des réactions entre CF_2Cl_2 et les métaux du groupe II B. La complexité des phases gazeuses est particulièrement importante avec le mercure qui donne naissance : à une série d'alcanes perfluorés de C_1 à C_7, des alcènes en C_5 et C_6 et des composés fluorochlorés dérivés de l'éthane, du propane et du pentane.

L'étude des propriétés chimiques du difluorodichlorure de carbone — désigné commercialement sous le nom de « Fréon 12 » ou F-12 a déjà fait l'objet de plusieurs publications au sujet de ses réactions avec les oxydes [(1) à (3)]. D'autre part, son action sur les métaux présente un intérêt car ses applications industrielles, qui sont de plus en plus nombreuses, favorisent des durées de contact prolongées à des tempétarures souvent mal connues. Nos premières recherches à partir de métaux et de quelques alliages [(4), (5)] sont poursuivies dans cette voie et les résultats obtenus avec le zinc, le cadmium et le mercure font l'objet de cette Note.

Ces expériences sont effectuées par chauffage du composé gazeux en présence d'un excès de métal dans des tubes scellés en verre borosilicaté, sans dépasser 500°C, donc sans atteindre la température de décomposition du difluorodichlorure de carbone (530°C). La durée de chauffage est variable mais ne dépasse pas 2h, ce qui permet d'atteindre alors l'équilibre de la réaction.

Le zinc et le cadmium étaient préalablement débarassés des traces d'oxyde qu'ils renferment pas l'action rapide d'une solution diluée d'acide chlorhydrique. Après lavage à l'eau, le métal était ensuite dégazé par chauffage sous vide pendant six heures, à 400°C pour le zinc et à 300°C pour le cadmium. Le mercure était purifié par l'acide nitrique dilué puis par l'acide sulfurique concentré.

Les gaz ont été analysés par chromatographie en phase gazeuse et par spectrométrie de masse, ce qui permet non seulement d'identifier les corps formés mais aussi de suivre l'évolution de la composition des mélanges. Pour l'identification des ions chlorés, il a été tenu compte, non seulement de la masse, mais aussi des motifs isotopiques du chlore qui sont indiqués dans la littérature (6) ainsi que des spectres de référence (7).

Zinc, — A 300°C, la réaction est très lente et ne donne pratiquement naissance qu'au tétrafluorure de carbone et au chlorure de zinc.

A 400°C, le tétrafluorure de carbone est accompagné de composés fluorés supérieurs qui deviennent très importants à 500°C. A cette température, la réaction du difluorodichlorure de carbone est complète et la phase gazeuse renferme principalement CF_4 ainsi que l'hexafluoropropane (C_3F_8), l'octafluorocyclobutane (C_4F_8), le perfluoropentane (C_5F_{12}) et le perfluorocyclopentène (C_5F_{10}).

Cependant, cette étude nous a permis de constater que le dégazage n'est pas total dans les conditions où nous l'avons effectué car on observe encore la présence de traces de composés fluorohydrogénés qui existent en quantités notables si l'on opère à partir de la poudre de zinc non dégazé : le dihydrodécafluorocyclohexane ($C_6H_2F_{10}$) et le tétrahydrooctofluorocyclohexane : $C_6H_4F_8$.

De plus, nous pouvons dire que la vitesse de réaction à 500°C est relativement rapide puisque les chromatogrammes en phase gazeuse et les spectres de masse correspondant à des durées de chauffage de 30 mn et de 2 h sont identiques. Enfin, en aucun cas, il n'a été décelé la formation de composés chlorés gazeux, ce qui correspond bien à celle du chlorure de zinc à partir de la totalité du chlore constituant de CF_2Cl_2.

Cadmium. — Le chauffage sous vide à 300°C pendant 6 h conduit à un métal déshydrogéné mais l'élimination totale du carbonate, malgré les lavages acides, n'a pas été possible, si bien que le dioxyde de carbone a pu être caractérisé dans tous les essais, quelle que soit la température choisie. Si l'on fait abstraction de ce phénomène secondaire, on observe qu'à 300°C, une faible réaction est décelée par la formation de tétrafluorure de carbone. A 400°C, celui-ci est accompagné d'hexafluoroéthane et d'octafluoropropane. C'est à 500°C que la phase gazeuse est, de loin, la plus complexe, correspondant à la réaction totale du difluorodichlorure de carbone, même après 30 mn. Cette évolution peut être schématisée par le tableau I où ne sont représentés que les composé fluorocarbonés.

TABLEAU I

Composition de la phase gazeuse à partir du cadmium

	300°C (2 h)	400°C (2 h)	500°C (30 mn)	500°C (2 h)
CF_2Cl_2	+	+	tr.	tr.
CF_4	+	+	+	+
Hexafluoroéthane : C_2F_6	—	+	+	+
Octafluoropropane : C_3F_8	—	+	+	+
Tétrafluoréthylène : C_2F_4	—	—	+	+
Hexafluoropropène : C_3F_6	—	—	+	+
Perfluorocyclobutane : C_4F_8	—	—	+	+
Octafluorobutène : C_4F_8	—	—	+	+
Perfluorocyclopentane : C_5F_{10}	—	—	+	+
Perfluorocyclohexène : C_6H_{10}	—	—	+	+
Perfluorocyclobutène : C_4F_6	—	—	+	+

Cependant, on doit aussi mentionner la formation à 500°C de pentafluorocyclobutène C_4F_5H et d'hexafluorocyclobutane $C_4F_6H_2$ due vraisemblablement aux traces d'hydrogène qui n'ont pu être éliminées lors du dégazage du métal. Pour $C_4F_6H_2$, nous ne pouvons préciser la position des atomes d'hydrogène car la différence spectrale de masse entre les isomères dihydro-1.2 et dihydro-1.3 n'est marquée que par l'absence de m/e 100 pour ce dernier, ce dont nous ne pouvons juger en raison des nombreuses contributions sur cet ion à partir des autres composants. Comme dans le cas du zinc, tous les corps obtenus sont des dérivés fluorés exempts de chlore (sauf pour une seule expérience à 400°C où nous avons identifié des traces de dichlorohexafluorocyclobutane $C_4F_6Cl_2$).

Mercure. — Des trois métaux du groupe, c'est le mercure qui engendre la phase gazeuse la plus riche à 500°C, surtout après 2 h de chauflage (tableau II). On identifie alors une série d'alcanes perfluorés de C_1 à C_7, les alcènes en C_5 et C_6, ainsi que des composés fluorochlorés dérivés de l'éthane, du propane et du pentane.

En conclusion, quelle que soit la composition des gaz issus des expériences effectuées, comprises entre 300 et 500°C, on observe qu'à des températures inférieures à celle de la décomposition du difluorodichlorure de carbone, celui-ci peut réagir sur les métaux du

TABLEAU II

Composition de la phase gazeuse à partir du mercure

	400°C (2 h)	500°C (1 h)	500°C (2 h)
CF_4	+	+	+
C_2F_6	—	+	+
C_3F_8	—	+	+
C_4F_{10}	—	+	+
C_5F_{12}	—	—	+
C_6F_{14}	—	—	+
C_7F_{16}	—	—	+
C_4F_6	—	+	+
C_5F_{10}	—	—	+
C_6F_{10}	—	+	+
$C_2F_4Cl_2$	+	+	+
C_3F_7Cl	—	+	+
$[C_4F_8Cl]$	—	—	+
C_5F_9Cl	—	—	+

groupe II B en donnant naissance à des phases gazeuses dont la complexité va croissant du zinc au mercure. Ces résultats confirment que la zone de stabilité attribuée aux corps fluorohalogénés à l'état pur peut être sensiblement modifiée par la présence de certains métaux.

(*) Séance du 4 novembre 1974.

(1) G. PAUSEWANG et W. RUDURFF, *Z. anorg allgem. Chem.*, 369, 1969, p. 89-104.
(2) D. BARTHÈS et M. CHAIGNEAU, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 324.
(3) D. BARTHÈS, *Thèse Doct. Pharm.*, Université René Descartes, 1973.
(4) D. BARTHÈS, M. CHAIGNEAU et P. MALANGEAU, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, 1780.
(5) M. CHAIGNEAU et D. BARTHÈS, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 624.
(6) J. H. BEYNON, *Mass Spectrometry*, Elsevier, 1960, p. 298-299.
(7) A. CORNU et R. MASSOT, *Index de spectres de masse*, Presses Universitaires de France, 1966, suppléments 1967 et 1971.

Service d'Analyse des Gaz du C.N.R.S.,
U.E.R. des Sciences pharmaceutiques
et biologiques,
4, *avenue de l'Observatoire,*
75270 *Paris-Cedex* 06.

CHIMIE STRUCTURALE. — *Étude à l'état monocristallin des phases* $Yb_2Fe_3O_7$ *et* (Yb, Eu) Fe_2O_4 : *symétrie des systèmes cristallins.* Note (*) de MM. **Omer Evrard**, **Bernard Malaman**, Mlle **Nicole Tannières**, MM. **François Jeannot** et **Jacques Aubry**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'obtention d'un monocristal de $Yb_2Fe_3O_7$ d'une part, et la détermination de la structure de (Yb, Eu) Fe_2O_4 d'autre part, nous ont amené à revoir les systèmes cristallins proposés antérieurement : le premier cristallise dans le système hexagonal, groupe de recouvrement $P\,6_3/m\,m\,c$, $P\,6_3\,m\,c$ ou $P\,\bar{6}\,2\,c$, avec les paramètres $a = b = 3{,}47$ Å, $c = 28{,}45$ Å; le second est rhomboédrique, $R\,\bar{3}\,m$, $R\,3\,m$ ou $R\,3\,2$ avec les paramètres $a = 8{,}54$ Å, $\alpha = 23°8$.

Dans les Notes précédentes [(1), (2)], nous avons décrit la préparation et les premiers éléments d'une étude cristallographique des phases de type $LnFe_2O_4$ et $Ln_2Fe_3O_7$. Les systèmes cristallins proposés alors étaient monocliniques, mode de réseau C, à partir de l'étude à l'aide d'une chambre de Weissenberg d'un monocristal de (Yb, Eu) Fe_2O_4 pour l'un, et à partir d'un diagramme de poudre pour l'autre. La détermination des positions atomiques dans la maille de (Yb, Eu) Fe_2O_4 et la préparation de monocristaux de $Yb_2Fe_3O_7$ nous ont permis d'aboutir à des mailles de symétrie plus élevée.

La monocristallisation de $Yb_2Fe_3O_7$ a été obtenue au cours d'un recuit de cette phase à 1 450°C pendant 24 h dans une atmosphère H_2-H_2O correspondant à une pression d'oxygène de l'ordre de 10^{-8} atm (domaine de stabilité de Fe_3O_4). La détermination des paramètres et du groupe spatial a été réalisée à l'aide d'une chambre de précession avec la radiation K_α du molybdène. $Yb_2Fe_3O_7$ cristallise dans le système hexagonal. L'enregistrement des strates $h\,0\,l$ et $0\,k\,l$ a permis de déterminer la valeur des paramètres. Ceux-ci, affinés par une méthode des moindres carrés, en utilisant les distances réticulaires mesurées sur un cliché de poudre sont

$$a = b = 3{,}470\,\text{Å}, \qquad c = 28{,}45\,\text{Å}.$$

La condition de réflexion $hh\,2\,\bar{h}l$: $l = 2\,n$ conduit aux groupes d'espace possibles :

$$P\,6_3/m\,m\,c \quad P\,6_3\,m\,c \quad P\,\bar{6}\,2\,c.$$

Une mesure de densité donne : $d = 7{,}15$ g/cm^3. Le nombre d'unités asymétriques par maille est de ce fait Z = 2.

La détermination complète de la structure est en cours.

La résolution de la structure de (Yb, Eu) Fe_2O_4 a été effectuée dans le système monoclinique $C\,2/m$ (3). L'examen du modèle fait apparaître l'existence d'un axe ternaire perpendiculaire au plan (001). Ceci nous a amenés à compléter l'étude aux rayons X de la symétrie du cristal de (Yb, Eu) Fe_2O_4. L'examen des strates du réseau réciproque perpendiculaires à la rangée [203], enregistrées à l'aide d'une chambre de précession, confirme l'existence de l'axe ternaire et conduit alors aux groupes spatiaux possibles : $R\,\bar{3}\,m$, $R\,3\,m$, $R\,3\,2$. Les paramètres de la maille rhomboédrique sont

$$a = 8{,}54\,\text{Å}, \qquad \alpha = 23°8;$$

ils peuvent s'exprimer en repère hexagonal

$$a = b = 3{,}486\ \text{Å} \qquad c = 24{,}92\ \text{Å}.$$

L'étude structurale de (Yb, Eu) Fe_2O_4 en système rhomboédrique se poursuit. Elle fera prochainement l'objet d'une publication plus détaillée ([4]). Le tableau donne les diffractogrammes de (Yb, Eu) Fe_2O_4 et $Yb_2Fe_3O_7$ avec les nouvelles indexations proposées.

TABLEAU

(Yb, Eu) Fe_2O_4 — $a = b = 3{,}486$ Å; $c = 24{,}92$ Å

Intensités relatives	h k l	d_{obs}	d_{calc}
F.........	0 0 3	8,32	8,31
F.........	0 0 6	4,15	4,15
FF........	1 0 1	2,995	2,997
f..........	$\bar{1}$ 0 2	2,93	2,934
F.........	0 0 9	2,77	2,769
FF........	1 0 4	2,71	2,717
m.........	$\bar{1}$ 0 5	2,58	2,582
m.........	1 0 7	2,30	2,302
m.........	$\bar{1}$ 0 8	2,165	2,168
	1 0 10	1,918	1,922
f..........	$\bar{1}$ 0 11	1,81	1,812
FF........	1 1 0	1,743	1,743
m.........	1 1 3	1,704	1,706
m.........	1 1 6	1,607	1,607

$Yb_2Fe_3O_7$ — $a = b = 3{,}470$ Å; $c = 28{,}45$ Å

Intensités relatives	h k l	d_{obs}	d_{calc}
m.........	0 0 2	14,26	14,22
F.........	0 0 4	7,13	7,11
m.........	0 0 6	4,75	4,73
f..........	0 0 8	3,56	3,55
m.........	1 0 0	3,00	3,00
FF........	1 0 1	2,99	2,99
f..........	1 0 2	2,95	2,945
F.........	1 0 3	2,86	2,865
F.........	1 0 4	2,78	2,77
FF........	1 0 5	2,665	2,66
m.........	1 0 6	2,548	2,54
F.........	1 0 9	2,18	2,176
m.........	1 0 10	2,07	2,065
F.........	1 0 11	1,96	1,958
f..........	1 0 12	1,865	1,86
ff.........	0 0 16	1,778	1,77
FF........	1 1 0	1,737	1,735
m.........	1 1 4	1,688	1,684
m.........	1 1 6	1,632	1,630
m.........	1 0 15	1,603	1,602
f..........	1 0 16	1,533	1,528

(*) Séance du 16 septembre 1974.

([1]) N. Tannières, O. Evrard et J. Aubry, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 241.

([2]) O. Evrard, B. Malaman, F. Jeannot. N. Tannières et J. Aubry, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 413.

([3]) N. Tannières, *Thèse de* 3[e] *cycle*, Nancy, 1974.

([4]) B. Malaman, O. Evrard, N. Tannières, J. Aubry, A. Courtois et J. Protas, *Acta Cryst.* (à paraître).

O. E., N. T. et J. A. :
Laboratoire de Chimie du solide n° 158,
Service de Chimie minérale A,
Université de Nancy I,
Case officielle n° 140,
54037 *Nancy-Cedex;*

B. M. :
Service de Chimie minérale B,
Université de Nancy I,
Case officielle n° 140,
54037 *Nancy-Cedex.*

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Autochromatographie de partage sur couche mince de composants de la phase mobile liquide.* Note (*) de M. **Roger L. Munier** et Mlle **Anne-Marie Drapier**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Les auteurs donnent les équations de mouvement des fronts intermédiaires résultant de l'autochromatographie de partage sur couche mince de certains composants des solvants. Dans ces équations, ils font apparaître un terme caractéristique de l'autochromatographie et deux termes correspondant à l'effet perturbateur du front de ce composant sur son autochromatographie.

En chromatographie en phase liquide, certains composants du solvant introduit dans le dispositif séparateur subissent une chromatographie [(1), (2), (3)] qui donne naissance à des fronts intermédiaires [(4), (5)]. Ce phénomène initialement désigné sous le nom de « démixtion » (5) a été reconnu très tôt [(1), (2), (3)] comme étant dû à l'autochromatographie de composants du solvant chromatographique (6). Malgré son nom, il ne faut évidemment pas le confondre avec le phénomène de double front dû à la séparation de phases au cours de la chromatographie. Il semble bien que certains auteurs aient fait cette confusion quoique les deux phénomènes soient régis par des lois totalement différentes [(7), (8)]. L'autochromatographie de composants du solvant a une grande importance puisqu'elle peut jouer un rôle favorable ou défavorable sur la séparation de certains solutés, qu'elle peut rendre impossible l'établissement de relations existant entre structure et mobilité chromatographique de solutés ou entraver l'étude des mécanismes de séparation en chromatographie en phase liquide. Malgré l'importance de son rôle ce phénomène n'est cité qu'exceptionnellement dans la littérature scientifique et rarement pris en considération par les expérimentateurs. Il apparaît en effet sous des formes diverses. Dans certains cas, il passe inaperçu quoique jouant un rôle favorable; dans d'autres cas, son rôle est tellement défavorable que l'expérimentateur est très vite conduit à abandonner le système chromatographique qu'il avait choisi. Même dans les cas relativement simples de séparations dues à un seul processus chromatographique, le partage par exemple, son mécanisme était jusqu'ici mal précisé. Ce n'est que tout récemment que nous avons pu donner les équations empiriques de mouvement des fronts intermédiaires des composants de solvant à isotherme de partage linéaire ou concave, $C_f = a\,C_m^b$ [(7), (8), (9)] dans le cas de la chromatographie sur papier. Nous présentons aujourd'hui des données qui nous amènent à conclure que les équations de mouvement sont les mêmes en chromatographie sur couche mince de poudre de cellulose qu'en chromatographie sur papier.

Dans le cas d'un composant de solvants à isotherme linéaire [substances neutres, substances ionisables sous forme non ionisée ou sous forme de sels (7)], la mobilité du front intermédiaire correspondant (R_φ = déplacement du front intermédiaire/déplacement du front du solvant) est pratiquement indépendante de la teneur du solvant en ce composant,

$$R_\varphi = a'_1 = R_F + d \tag{1}$$

et est sensiblement égale à sa valeur de R_F. La valeur de la constante empirique complémentaire d dépend de celles des constantes de diffusion en milieu poreux et en milieu homogène et de la valeur de R_F du composant.

Sur couche mince de poudre de cellulose comme sur papier, la mobilité du front intermédiaire d'un composant de solvant à isotherme de Freundlich du type $b < 1$ [substances

ionisables ([7])] varie avec la teneur (X) du solvant chromatographique en ce composant ionisable selon le terme hyperbolique ([7]) de l'équation empirique :

$$R_\varphi = \frac{a_1 a_2 (X)}{1 + a_2 (X)} + p_1 + p_2 (X). \quad (2)$$

Seules les valeurs des constantes numériques a_1, a_2, caractéristiques de chaque composant du solvant, diffèrent avec le dispositif séparateur (tableau I). C'est ainsi que l'on a

TABLEAU I

Acides (*)	Couche mince		Feuille	
	a_1	a_2	a_1	a_2
Chlorhydrique	0,666	0,36 .10³	0,755	0,198.10³
2-chloroacétique	0,802	3,115 »	0,954	1,835 »
2-bromoacétique	0,820	3,665 »	0,895	2,79 »
3-bromopropionique	0,922	26,06 »	0,924	7,95 »
Salicylique	0,918	14,17 »	0,975	6,15 »
Gallique	0,678	25,02 »	0,664	4,90 »
2.4-dihydroxybenzoïque	0,897	17,83 »	0,985	4,06 »
5-sulfosalicylique	0,607	2,06 »	0,671	2,98 »
Picrique	0,778	2,83 »	0,837	2,39 »
Lactique	0,725	4,83 »	0,915	1,365 »

(*) Systèmes : papier (« Whatman » n° 2; 9,68 mg/cm²) ou couche mince (« Merck » n° 5716; 5,444 mg/cm²) de cellulose et *n*-butanol/acide/eau; a_i, asymptote, valeur sans dimension; a_2 en (moles/100 ml.*n*-butanol)$^{-1}$; front du solvant déplacé de 16 cm.

observé une bonne concordance entre courbes expérimentales, $R_\varphi = f(X)$, et courbes calculées sur la base du premier terme de l'équation (2) pour des teneurs en acide inférieures à 3.10^{-3} moles/100 ml de *n*-butanol environ. Si on veut obtenir une bonne concordance pour toutes les teneurs en composant acide, par exemple, il faut utiliser une équation empirique contenant un terme complémentaire à deux constantes numériques (p_1, négative; p_2, positive). Ce terme complémentaire a une valeur d'autant plus importante que le composant auquel est dû le front intermédiaire est plus polaire. Indiquons, à titre d'exemple, les valeurs des constantes p_1, p_2, pour divers acides dans le cas des systèmes, feuille de papier ou couche mince de poudre de cellulose, *n*-butanol/acide/eau (tableau II). On peut faire l'hypothèse que le terme linéaire complémentaire de l'équation (2)

TABLEAU II

Acides (*)	Couche mince		Feuille	
	p_1	p_2	p_1	p_2
Chlorhydrique	−0,05	+ 2,05	−0,051	+ 1,59
5-sulfosalicyclique	−0,01	+16,55	−0,005	+14,00

(*) Systèmes : *voir* tableau I; p_1, sans dimension; p_2 en (moles/100 ml.*n*-butanol)$^{-1}$.

correspond à l'effet perturbateur du front d'acide sur son autochromatographie. On peut justifier cette hypothèse par le fait que nous avons trouvé ([8]) des relations simples

entre la valeur des constantes a_1, a_2, et la structure du composant correspondant. Par ailleurs, nous n'avons pas obtenu de bonne concordance entre courbes expérimentales et courbes calculées en utilisant une équation du type $R_\varphi = m(X)^n$.

On peut conclure que, même dans les cas simples, le processus d'autochromatographie des composants du solvant est beaucoup plus complexe que celui qui peut être prévu de la théorie de « l'analyse frontale » dans sa forme traditionnelle.

(*) Séance du 28 octobre 1974.

(1) R. L. Munier et M. Machebœuf, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 32, 1950, p. 199 et 211.
(2) R. L. Munier, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 33, 1951, p. 865.
(3) R. L. Munier, M. Machebœuf et N. Cherrier, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 34, 1952, p. 204.
(4) M. Lederer, *Nature*, 162, 1948, p. 776.
(5) R. L. Munier et M. Machebœue, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 31, 1949, p. 1157.
(6) Pour les références postérieures, *voir* (7).
(7) R. L. Munier, B. Faivre et A. M. Drapier, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 847.
(8) R. L. Munier, A. M. Drapier et B. Faivre, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 1445.
(9) C_f, C_m, concentrations molaires de composant en phase fixe *f* et en phase mobile *m*.

C.N.R.S., Institut Pasteur,
28, *rue du Docteur-Roux,*
75015 *Paris.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Les phases* Li_8SnO_6 *et* Li_6SnO_5 *dans le binaire oxyde de lithium-dioxyde d'étain.* Note (*) de MM. **Claude Sortais, Jean Perrotey** et **Roger Bouaziz**, présentée par M. Georges Champetier.

Les équilibres entre phases condensées établis par A. T. D., radiocristallographie et dilatométrie ont permis de caractériser les domaines de stabilité de deux stannates de lithium : Li_8SnO_6 et Li_6SnO_5. Ce dernier, indexé dans le système hexagonal, peut aussi être considéré comme dérivant du stannate Li_8SnO_6 par substitution partielle des ions Li^+. Le diagramme de poudre d'une phase de rapport molaire SnO_2/Li_2O voisin de 2 a été obtenu.

Seuls deux composés oxygénés de l'étain IV et du lithium étaient connus : le métastannate Li_2SnO_3 monoclinique [(1), (2)] isotype d'une famille de formule $A^I_2 B^{IV}O_3$ avec A^I = Li et Na, B^{IV} = Sn, Ti, Ir, Pt et Pb (3), un dimorphisme pressenti (3) a été réfuté [(1), (2)]; le composé Li_8SnO_6 rhomboédrique (4) appartenant à une série de formule $Li_8B^{IV}O_6$ avec B^{IV} = Pb, Zr, Hf, Ir, Pt, Ce, Pr et Tb (5). Ces deux stannates de lithium se décomposeraient respectivement vers 1 100°C (6) et 1 050°C (5).

Dans le cadre de l'étude des composés oxygénés d'un élément alcalin en présence d'un élément des groupes IV, nous avons établi le diagramme d'équilibre du binaire Li_2O-Li_2SnO_3 par A. T. D., dilatométrie et radiocristallographie. Les mélanges, réalisés à partir de Li_2CO_3 ou de Li_2O (déshydratation sous vide de LiOH recristallisé) et de SnO_2, ont été étudiés thermiquement sous atmosphère inerte. Le diagramme est donné sur la figure en pourcentage pondéral; la calorimétrie de quelques phénomènes invariants (graphique de Tammann) a permis de confirmer la nature et la composition des phases en équilibre.

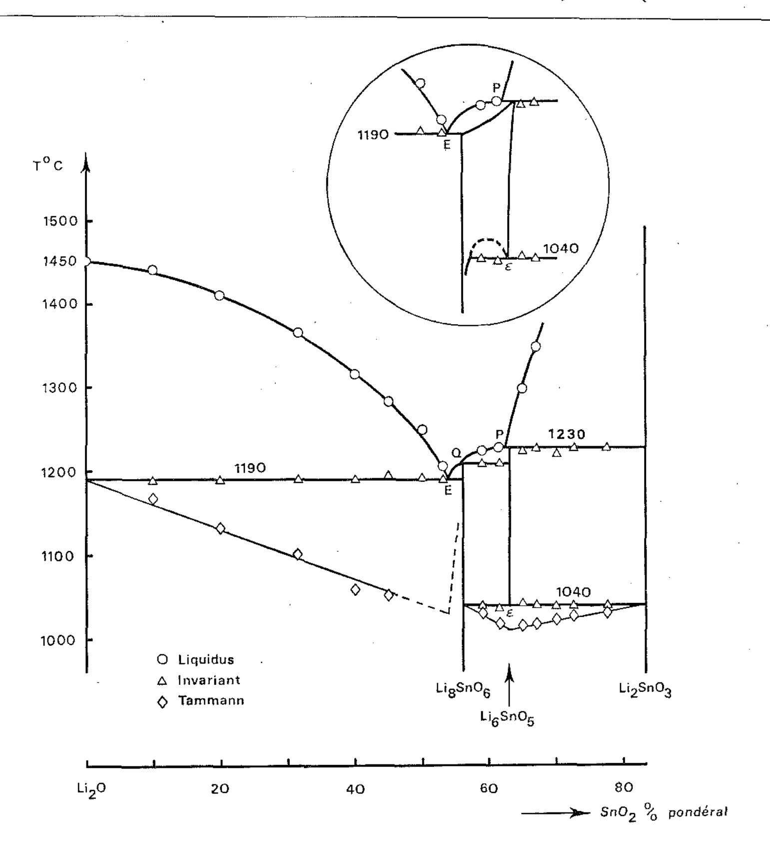
En plus de l'oxyde Li_2O qui fond à 1 450°C [(7), (8)], les domaines de stabilité de trois phases ont été précisés. Les équilibres invariants sont rassemblés dans le tableau I.

TABLEAU I

Équilibre	T (°C)	Phases en présence (% pondéral SnO_2)
Eutectique	1190	$Li_2O + Li_8SnO_6 \rightleftharpoons$ liq E (54 %)
Fusion	1210	Li_8SnO_6 -
Péritectique	1210	$Li_8SnO_6 \rightleftharpoons Li_6SnO_5 +$ liq Q (55 %)
Eutectoïde	1040	$Li_8SnO_6 + Li_2SnO_3 \rightleftharpoons Li_6SnO_5$
Péritectique	1230	$Li_6SnO_5 \rightleftharpoons Li_2SnO_3 +$ liq P (62 %)

La phase Li_8SnO_6 : elle donne lieu à une fusion congruente ou à une décomposition péritectique à 1 210°C, contrairement aux travaux antérieurs (5). L'étude sur un monocristal obtenu à partir de la phase liquide confirme les travaux de Trömel et Hauck (4) qui ont exploité un diagramme de poudre.

La phase Li_6SnO_5 : elle se forme lors d'une réaction eutectoïde à 1 040°C. Isolée sous la forme de poudre à partir d'un mélange recuit vers 1 150°C et trempé dans l'azote liquide, la phase fournit les distances réticulaires du tableau II. Le diagramme de diffraction



renferme un grand nombre de raies de la phase rhomboédrique Li_8SnO_6; l'indexation possible, dans le système hexagonal ($a = 3{,}122$ Å et $c = 5{,}080$ Å), laisse quelques raies sans attribution.

TABLEAU II

Diagramme de poudre de la phase Li_6SnO_5

h k l	d_{calc} (Å)	d_{obs} (Å)	I/I_0	*h k l*	d_{calc} (Å)	d_{obs} (Å)	I/I_0
0 0 1.....	5,08	5,06	TF	1 1 0.....	1,561	1,569	f
		4,22	F			1,561	F
		2,74	m			1,535	f
0 1 0.....	2,70	2,70	F	1 1 1.....	1,492	1,492	F
0 0 2.....	2,54	2,53	tf	0 1 3.....	1,435	1,434	F
0 1 1.....	2,39	2,38	TF	0 2 0.....	1,352	1,351	f
		2,28	m	1 1 2.....	1,330	1,330	f
		1,924	m	0 2 1.....	1,307	1,306	F
		1,866	f	0 0 4.....	1,270	1,270	tf
0 1 2.....	1,851	1,850	TF	0 2 2.....	1,193	1,191	F
		1,743	m	0 1 4.....	1,150	1,148	m
0 0 3.....	1,693	1,694	f	1 1 3.....	1,148	1,147	m

On peut aussi envisager la formation d'une solution solide avec substitution partielle des ions Li^+ (0,68 Å) par des ions Sn^{4+} (0,71 Å) et apparition de lacunes cationiques; la formule devient alors $Li_{8-x}Sn_{1+(x/4)}O_6$ avec $x = 4/5$. Les accidents thermiques décelés sur les courbes d'A. T. D. reçoivent une interprétation différente (encadré de la figure); l'équilibre invariant 1 040°C correspond alors à un monotectoïde :

$$\text{sol. sol. } Li_8SnO_6 + Li_2SnO_3 \rightleftarrows \text{sol. sol. } Li_{8-x}Sn_{1+(x/4)}O_6.$$

La solution solide $Li_{8-x}Sn_{1+(x/4)}O_6$ s'étendrait dans un domaine de concentration tel que $0 < x < 4/5$ faisant intervenir une zone de démixtion à l'état solide. Seule une étude structurale permettra de choisir entre les deux hypothèses présentées.

Le métastannate Li_2SnO_3 : porté jusqu'aux environs de 1 700°C, la fusion n'a pu être observée. Ce composé semble donc thermiquement stable contrairement aux indications antérieures ([3]).

Sur un nouveau stannate de lithium : les mélanges réalisés à partir de dioxyde SnO_2 et de métastannate conduisent, après un recuit vers 1 500°C, à l'apparition d'un nouveau spectre de poudre (tableau III). Les raies de diffraction du produit isolé après trempe révèlent toujours la présence des constituants de départ; cependant la phase est d'autant plus pure que la composition du mélange voisine le rapport molaire $SnO_2/Li_2O = 2$.

TABLEAU III

Diagramme de poudre de la phase de composition molaire SnO_2/Li_2O *voisine de* 2

7,10 (tf); 5,22 (tf); 5,05 (tf); 4,90 (tf); 4,86 (tf); 4,62 (tf); 4,55 (TF); 4,43 (f); 3,98 (f); 3,88 (tf); 3,68 (tf); 3,62 (tf); 3,58 (tf); 3,55 (F); 3,30 (f); 3,12 (tf); 2,98 (f); 2,78 (tf); 2,77 (TF); 2,64 (tf); 2,63 (m); 2,60 (F); 2,59 (m); 2,57 (f); 2,54 (m); 2,53 (f); 2,49 (f); 2,46 (m); 2,39 (tf); 2,35 (f); 2,32 (m); 2,32 (f); 2,29 (tf); 2,28 (f); 2,14 (f); 2,10 (tf); 2,06 (F); 2,03 (m); 1,960 (tf); 1,933 (f); 1,920 (f); 1,900 (tf); 1,830 (F); 1,800 (m); 1,780 (F); 1,752 (F); 1,692 (m); 1,662 (f); 1,642 (f); 1,622 (m); 1,580 (F); 1,565 (m).

(*) Séance du 18 novembre 1974.

([1]) M. Trömel et J. Hauck, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 373, 1970, p. 8.
([2]) G. Kreuzburg, F. Stewner et R. Hoppe, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 379, 1970, p. 242.
([3]) G. Lang, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 348, 1966, p. 246.
([4]) M. Trömel et J. Hauck, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 368, 1969, p. 248.
([5]) R. Scholder, D. Rade et H. Schwarz, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 364, 1969, p. 113.
([6]) P. Hagenmuller, *Silicates Industriels*, 1966, p. 333.
([7]) R. Bouaziz, G. Papin et A. P. Rollet, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1051 et 268, série C, 1969, p. 1961.
([8]) R. Bouaziz et C. Maraine, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 390.

Université de Rouen,
Laboratoire de Chimie minérale et structurale,
Faculté des Sciences et Techniques,
6, *boulevard de Broglie,*
76130 *Mont-Saint-Aignan*

et

Laboratoire de Physico-Chimie,
U. E. R. Sciences et Techniques,
place Robert-Schuman,
76077 *Le Havre-Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Décomposition alcaline des* 11-*tungstosilicates : mise en évidence des isomères* α *et* β *de la série* 9. Note (*) de MM. **Pierre Souchay, Bernard Le Meur** et Mlle **Françoise Chauveau**, présentée par M. Georges Chaudron.

Dans ce travail sont mis en évidence pour la première fois les composés tungstosiliciques α et β de la série 9. Ils sont formés par hydrolyse alcaline des composés de la série 11 (1) et ils constituent la première étape réversible de la dégradation de ces derniers en $WO_4^{=}$ et $HSiO_3^{-}$.

L'isomère α se formant en quantité suffisante, son sel de césium a pu être isolé.

L'alcalinisation des composés tungstiques et molybdiques de la série 11 conduit le plus souvent directement aux anions constituants, il arrive cependant qu'on forme intermédiairement d'autres séries à faible rapport, ainsi avec les 11-molybdophosphates on obtient des sels de la série 2 1/2 (2).

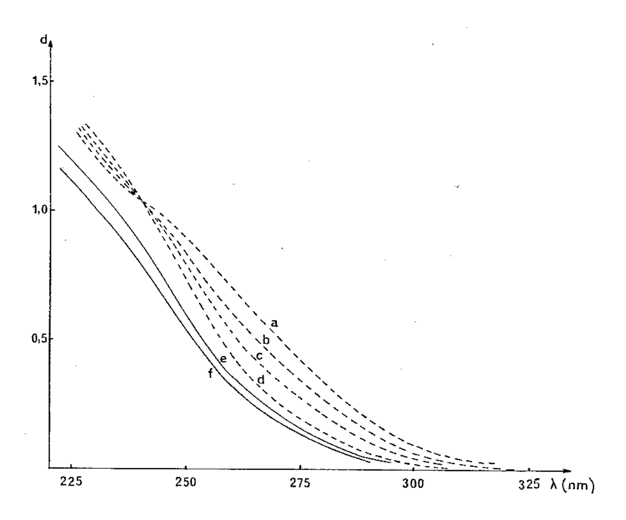


Fig. 1. — Décomposition de $[SiW_{11}O_{39}]_{\alpha}^{8-}$ dans un tampon ammoniacal de pH 9.
$[SiWO_{39}]$ K_8 0,050 g/50 ml + NH_4OH 0,1 M + HCl 0,08 N + NaCl 0,92 M.
Épaisseur de la cuve 2 mm.
$a - t = 2$ mn, $b - t = 5$ mn, $c - t = 10$ mn, $d - t = 32$ et 54 mn, $e - t = 5$ h, $f - t = 7$ h.

Nous avons suivi la décomposition alcaline des 11-tungstosilicates au-dessus de pH 8,0. Rappelons que les 12-tungstosilicates et 11-tungstosilicates existent chacun sous deux formes α et β et que leurs préparations à l'état pur et les équilibres auxquels ils donnent lieu ont fait l'objet d'une publication récente (1).

1. Isomère α. — Quel que soit le pH le polarogramme du 11-tungstosilicate comporte deux vagues *a* et *b* de deux électrons chacune qui sont d'autant mieux séparées que le pH est bas. En milieu alcalin il apparaît une troisième vague *c* assez proche de la décharge des protons.

En tampon ammoniacal de pH 9,0 les deux premières vagues se confondent pratiquement en une vague unique $a+b$ haute de 4 e^-. Au cours du temps, on observe la décroissance des vagues $a+b$ et c alors qu'il apparaît une nouvelle vague de $E_{1/2}$ compris entre ceux du 11-tungstosilicate de départ.

En même temps on observe une évolution du spectre de la solution qui devient moins absorbante, les spectres passent tous par un point isobestique situé à 244 nm (*fig.* 1). Après 1 h environ les vagues polarographiques du 11-tungstosilicate ont totalement

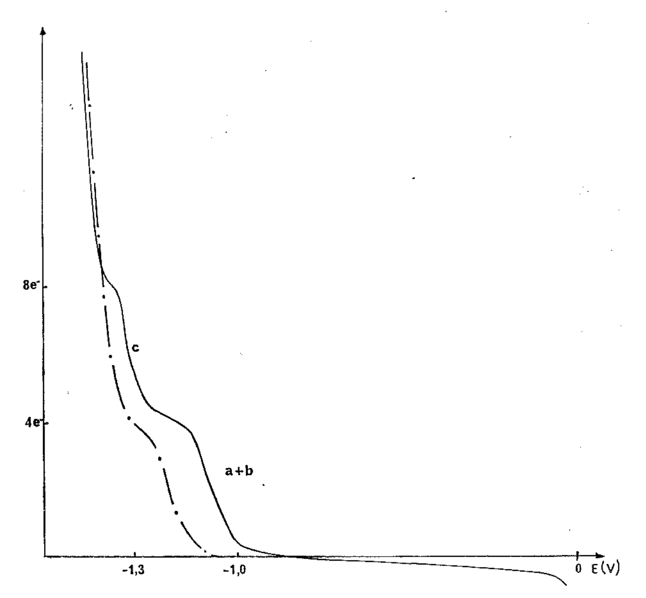


Fig. 2. — Décomposition de $[SiW_{11}O_{39}]_{\alpha}^{8-}$ dans un tampon ammoniacal de pH 9.
Évolution du polarogramme en fonction du temps.
———— $t=0$ polaro du $[SiW_{11}O_{39}]_{\alpha}^{8-}$,
—·—·— $t \simeq 1$ h polaro de I_{α}.

disparu et il ne reste qu'une vague unique de 4 e^- (*fig.* 2). En poursuivant l'expérience on observe une diminution de la vague polarographique; le spectre d'absorption diminue et ne passe plus par le point isobestique, mais reste homothétique du spectre obtenu après 1 h pour les longueurs d'ondes supérieures à 240 nm (au-dessous, WO_4^{2-} est absorbant).

Le schéma est donc le suivant :

$$[SiW_{11}O_{39}]_{\alpha}^{8-} \xrightarrow[\text{rapide}]{OH^-} I_{\alpha} \xrightarrow[\text{lent}]{OH^-} WO_4^{2-} + HSiO_3^-.$$

On peut suivre la cinétique de transformation de l'intermédiaire I_{α} en WO_4^{2-} et $HSiO_3^-$ par spectrophotométrie puisqu'au cours de cette réaction seul le composé I_{α} absorbe pour $\lambda > 240$ nm, on constate que la loi cinétique est d'ordre un par rapport à I_{α} et que pour un même pH, la vitesse est d'autant plus grande que la concentration en base non dissociée est élevée ([3]). De même la vitesse de transformation du 11-tungstosilicate α en I_{α} est fortement augmentée par la concentration en base non dissociée ([3]). L'addition de WO_4^{2-}

en fort excès à une solution alcaline de 11-tungstosilicate α stabilise celui-ci alors que l'addition de SiO_3^{2-} n'a aucun effet stabilisant (la cinétique de dégradation est inchangée), ceci permet de supposer que le composé I_α est un tungstosilicate d'une série inférieure à 11. Nous avons également suivi la décomposition du 11-tungstosilicate en tampon tris (hydroxyméthyl) aminométhane, chlorhydrate de tris (hydroxyméthyl) aminométhane à pH 8,5. Le mécanisme est identique, on observe la disparition des vagues polarographiques du produit de départ alors que l'intermédiaire I_α apparaît, à ce pH celui-ci se caractérise par deux vagues de réduction de 2 e^- chacune à −1,10 et −1,18 V. La réaction se poursuit ensuite avec la dégradation de I_α pour aboutir à la formation du complexe W.tris à rapport W/tris = 1 (3).

Afin d'étudier la réversibilité des étapes successives de dégradation du 11-tungstosilicate α, nous avons effectué les expériences suivantes :

On laisse évoluer du 11-tungstosilicate en milieu tamponné de pH 9 pendant 1 h environ jusqu'à ce que l'hétéropolyanion de départ ait totalement disparu, il ne reste alors en solution que l'intermédiaire I_α et les ions monomères WO_4^{2-} et $HSiO_3^-$ (le premier provient principalement de la transformation du 11-tungstosilicate en intermédiaire I_α, WO_4^{-2} en plus faible quantité provient de la décomposition partielle de I_α, qui libère également $HSiO_3^-$). On ajoute alors des quantités croissantes d'acide et on trace les spectres ultraviolets des différentes solutions acidifiées. On obtient immédiatement un réseau de courbes qui passent par un point isobestique à 244 nm. La première étape de dégradation de $[SiW_{11}O_{39}]_\alpha^{8-}$ en I_α est donc réversible (une acidification plus poussée permet d'observer le pic d'absorption caractéristique de la série 12). On peut également suivre l'évolution en milieu tamponné ($5 \leq pH \leq 7$) d'une solution mélange de WO_4^{2-} et $HSiO_3^-$ comportant un excès de silicate par rapport à la quantité nécessaire à la formation de $[SiW_{11}O_{39}]^{8-}$. Si le résultat final est bien un ion de la série 11 on n'observe cependant pas la présence de l'intermédiaire I_α, ce qui n'exclut pas sa formation étant donné qu'il se transforme instantanément en $[SiW_{11}O_{39}]^{8-}$.

Le schéma est donc le suivant :

$$[SiW_{11}O_{39}]_\alpha^{8-} \underset{H^+ \text{ instantané}}{\overset{OH^- \text{ rapide}}{\rightleftarrows}} I_\alpha \underset{H^+ \text{ lent}}{\overset{OH^- \text{ lent}}{\rightleftarrows}} WO_4^{2-} + HSiO_3^-.$$

Nous avons préparé un sel de césium du composé I_α en opérant de la manière suivante :

On laisse évoluer une solution concentrée de 11-tungstosilicate en tampon ammoniacal de pH voisin de 9 jusqu'à disparition complète du produit initial (l'évolution est suivie en polarographiant dans le même milieu des prises d'essai de la solution concentrée que l'on dilue). Comme nous l'avons vu précédemment on obtient alors une solution renfermant essentiellement l'intermédiaire I_α avec une faible quantité d'ions monomères SiO_3^- et WO_4^{2-}.

On précipite sélectivement le composé I_α par CsCl cristallisé, le sel de césium apparaît sous forme d'un précipité blanc. On filtre sur verre fritté, lave le précipité à l'eau distillée et sèche ensuite à l'alcool et l'éther.

L'analyse du composé I_α a été effectuée après destruction du complexe par la soude en excès à ébullition.

Nous avons dosé le tungstène par la méthode colorimétrique basée sur la formation de phospho-vanadotungstates (4) et le silicium par formation de silico-vanadotungstates (4).

Nous avons vérifié sur des composés aussi connus que les 11 et les 12 tungstosilicates que ces deux méthodes de dosage permettaient de calculer avec une bonne précision le rapport W/Si du complexe. Nous avons trouvé pour l'intermédiaire I_α un rapport W/Si très voisin de 9.

2. ISOMÈRE β. — Comme l'isomère α le 11-tungstosilicate β a, quel que soit le pH, un polarogramme formé de deux vagues de $2\,e^-$, celles-ci sont d'autant mieux séparées que le pH est bas.

En tampon ammoniacal de pH 8,6 les deux vagues du 11-tungstosilicate sont pratiquement confondues en une vague unique, haute de $4\,e^-$, de $E_{1/2} = -0{,}99$ V. Au cours du temps on observe une décroissance de cette vague qu'on doit attribuer à I_β alors qu'apparaît une nouvelle vague de $E = -1{,}13$ V; par spectrophotométrie on observe une transformation du spectre de départ qui devient de moins en moins absorbant. Le mécanisme semble identique à celui rencontré précédemment avec l'isomère α, mais la seconde cinétique $I_\beta \rightarrow WO_4^{2-} + SiO_3^{2-}$ est nettement plus rapide que dans le cas de la dégradation de I_α; on ne peut en conséquence observer I_β en quantité importante.

(*) Séance du 30 septembre 1974.

(1) P. SOUCHAY, A. TEZE et G. HERVÉ, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 1013.
(2) P. SOUCHAY, *Ions minéraux condensés*, Masson, Paris, p. 57.
(3) P. SOUCHAY et B. LE MEUR, *Rev. Chim. Min.*, présentée le 18 septembre 1974 (à paraître).
(4) B. CHARRETON, F. CHAUVEAU, G. BETRHO et P. COURTIN, *Chim. Anal.*, 47, n° 1, 1965, p. 17.

Laboratoire de Chimie IV
associé au C. N. R. S.
n° 146,
Université de Paris VI,
8, *rue Cuvier*,
75005 *Paris*.

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude du système zinc-iode.* Note (*) de MM. **Paul-Henri Fourcroy**, **Jacques Rivet** et **Jean Flahaut**, présentée par M. Georges Chaudron.

Établissement par ATD et diffraction de rayons X du diagramme de phases formé par le zinc et l'iode. Mise en évidence d'une assez large zone de démixtion liquide-liquide. Étude cristallographique du seul composé intermédiaire rencontré ZnI_2.

Dans le cadre de notre étude sur la synthèse de nouveaux composés superconducteurs ioniques formés entre l'iodure d'argent et les iodures des métaux divalents et trivalents, nous avons décrit dans une précédente Note ([1]) le diagramme de phases de la section AgI-ZnI_2. Ceci nous a naturellement conduit à recherche une description du binaire Zn-I. N'ayant trouvé aucune description de ce système, nous en avons entrepris l'étude.

Construction du diagramme de phases. — Des mélanges en proportions variables de zinc et d'iode ont été préparés, en ampoules de silice scellées sous vide, par union directe des éléments pris en quantités stœchiométriques. La combinaison est réalisée en élevant progressivement la température jusqu'à 560°C pour les compositions situées entre Zn et ZnI_2. Par contre, pour les compositions appartenant au domaine riche en iode, entre ZnI_2 et I, la température maximum atteinte décroît de 450 à 300°C.

La figure reproduit les accidents thermiques enregistrés sur les courbes d'ATD pour chaque composition étudiée. Les valeurs indiquées sont celles observées lors de la montée en température sauf pour les liquidus dont les accidents caractéristiques ne sont généralement observés qu'au cours du refroidissement.

Ce diagramme est essentiellement caractérisé par l'existence de trois invariants, d'une lacune de miscibilité et d'un composé intermédiaire.

Le premier invariant situé à 111°C correspond à l'eutectique existant entre ZnI_2 et l'iode. La composition de cet eutectique est presque de 100 % en iode. Sa température diffère peu de la température de fusion de l'iode trouvée égale à 114°C.

Le deuxième invariant, situé à 414°C, correspond à l'eutectique qui se forme entre le zinc et ZnI_2. La composition de cet eutectique est presque de 100 % en zinc. Sa température est légèrement inférieure à la température de fusion du zinc égale à 419,5°C.

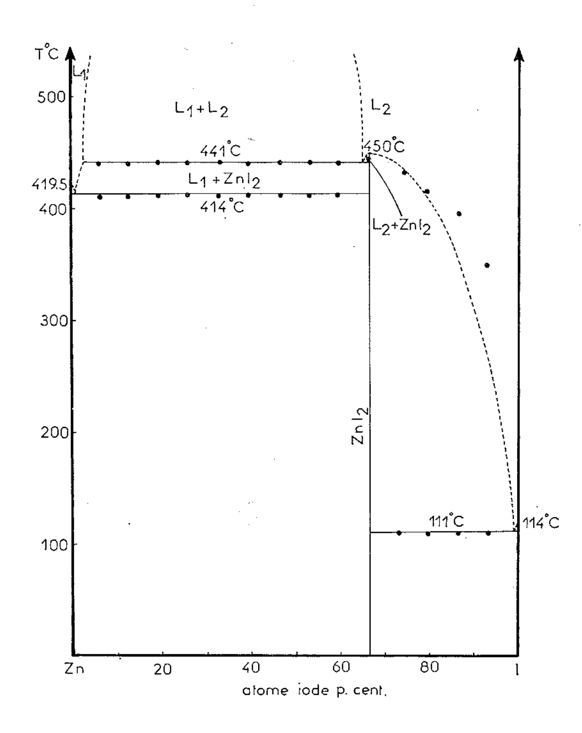
Contrairement à ce que l'on peut croire, ces deux eutectiques ne peuvent pas être qualifiés de dégénérés car leur localisation exacte ne reste pas hors d'atteinte des moyens d'investigation utilisés dans ce travail.

Le troisième invariant situé à 441°C correspond à une monotexie s'étendant sur un assez large domaine de composition depuis 4 jusqu'à 62 % en iode. Sur cette monotexie s'appuie une zone de démixtion liquide-liquide pour laquelle il n'a pas été possible de déterminer le point critique, point au-delà duquel l'existence simultanée des deux liquides n'est plus possible. De manière concrète, en dehors de l'interprétation des courbes d'ATD, la mise en évidence de cette démixtion est simple. Un produit de composition convenable, porté à 600°C dans un tube de quartz vertical, est rapidement retiré du four. On observe alors dans le fond de ce tube une zone métallique brillante correspondant au liquide L_1 très riche en zinc surmontée d'une zone brune translucide qui n'est autre que le liquide L_2

très riche en ZnI_2. La même expérience répétée au-dessus de 800°C n'a pas permis d'observer un seul liquide; ceci explique l'impossibilité de délimiter la partie supérieure du domaine diphasé. L'invariant monotectique donne la réaction

$$L_2 \underset{}{\overset{(441^\circ C)}{\rightleftarrows}} L_1 + ZnI_2(S).$$

ÉTUDE CRISTALLOGRAPHIQUE. — L'iodure de zinc, sous forme de poudre, est un produit de couleur blanchâtre.



Les cristaux, obtenus par sublimation, sont transparents et se présentent sous forme de petits parallélépipèdes. C'est un produit extrêmement hygroscopique dont la manipulation est très délicate. Son étude aux rayons X doit se faire en enceinte fermée et sous atmosphère rigoureusement exempte de trace d'eau.

L'interprétation des clichés de diffraction X de l'iodure de zinc a laissé subsister pendant très longtemps un doute sur la vraie nature de son système cristallin.

Avant 1948, plusieurs études ont été faites et les auteurs [(2), (3)] de celles-ci ont alors signalé que l'iodure de zinc cristallisait dans le système hexagonal.

En 1948, Balconi (4), après une étude sur cristal, conclut que l'iodure de zinc possède une maille quadratique ayant les paramètres suivants :

$$a = 4{,}27\,\text{Å} \quad \text{et} \quad c = 11{,}80\,\text{Å} \quad \left(\frac{c}{a} = 2{,}763\right).$$

Plus près de nous en 1960, Oswald [5] constate lui aussi que l'iodure de zinc cristallise dans le système quadratique avec les paramètres

$$a = 6{,}13\,\text{Å} \quad \text{et} \quad c = 5{,}88\,\text{Å} \quad \left(\frac{c}{a} = 0{,}959\right).$$

Il montre qu'il possède en plus une surstructure également quadratique.

Devant des résultats, pour le moins, aussi peu concordants, nous avons voulu savoir si ZnI_2 n'était pas polymorphe. Pour cela, un échantillon de ZnI_2, finement pulvérisé, est introduit dans des capillaires en silice scellés sous vide. Une trentaine de ces capillaires sont disposés sur un support de façon à former une palissade vis-à-vis des rayons X. Cette dernière est ensuite introduite dans une chambre chauffante de Guinier-Lenné. On monte la température depuis l'ambiante jusqu'à 500°C. Sur le cliché toutes les raies peuvent être suivies sans discontinuité jusqu'à 280°C. Au-delà de cette température, le produit se sublime et les raies disparaissent en bloc. Après refroidissement jusqu'à l'ambiante du produit à l'intérieur du four de cette chambre, un nouveau cliché est pris. On ne constate alors aucune modification de la position ni de l'intensité des raies en comparant ces deux clichés faits avant et après chauffage. ZnI_2 n'est donc pas polymorphe, tout au moins de l'ambiante jusqu'à 280°C. Signalons encore que des diffractogrammes ont été réalisés à partir de produits refroidis lentement, trempés rapidement, etc... Tous ces diffractogrammes sont identiques.

Devant cette absence de polymorphisme, une nouvelle étude s'imposait. Nous l'avons conduite simultanément au diffractomètre et en chambre de Weissenberg. Elle confirme bien que ZnI_2 cristallise dans le système quadratique et qu'il possède en outre une surstructure également quadratique.

La sous-structure a été déterminée à partir de son diffractogramme et confirmée sur monocristal en chambre de Weissenberg. Les paramètres du sous-réseau sont :

$$a = 6{,}16\,\text{Å} \quad \text{et} \quad c = 5{,}89\,\text{Å} \quad \left(\frac{c}{a} = 0{,}956\right).$$

La masse volumique étant égale à 4,78 $g.cm^{-3}$ [6], le nombre de masses formulaires par maille est 2.

Le diffractogramme et surtout le cliché en chambre chauffante de Guinier-Lenné révèlent l'existence de quatre raies centrales de faible intensité qui caractérisent la surstructure (*voir* le tableau). Cette dernière a été étudiée en chambre de Weissenberg sur un cristal réglé pour tourner autour de l'axe c de la sous-structure. Les constatations suivantes ont été faites :

— le diagramme de rotation montre l'existence de trois strates intermédiaires porteuses de taches de faible intensité, ce qui oblige à multiplier le paramètre c par 4;

— le diagramme de la strate 0 laisse apparaître, entre deux rangées, une rangée intermédiaire porteuse de taches également de faible intensité, ce qui conduit à multiplier le paramètre a par 2.

En définitive, les paramètres de la maille de surstructure sont :

$$a = 12{,}32\,\text{Å} \quad \text{et} \quad c = 23{,}56\,\text{Å} \quad \left(\frac{c}{a} = 1{,}912\right).$$

TABLEAU

Diffractogramme du composé ZnI_2

d (Å)	$h\ k\ l$ (sous-structure)	$h\ k\ l$ (surstructure)	I (%)
6,95............	− − −	1 1 2	6
6,34............	− − −	2 2 1	6
4,52............	− − −	2 1 3	8
3,689...........	− − −	3 1 2	7
3,511...........	1 1 1	2 2 4	100
3,078...........	2 0 0	4 0 0	30
2,956...........	0 0 2	0 0 8	7
2,760...........	2 1 0	4 2 0	5
2,441...........	1 1 4	2 2 8	2
2,173...........	2 2 0	4 4 0	9
2,127...........	2 0 2	4 0 8	45
2,044...........	2 2 1	4 4 4	3
1,844...........	3 1 1	6 2 4	11
1,789...........	1 1 3	2 2 12	7
1,750...........	2 2 2	4 4 8	6
1,654...........	2 0 3	4 0 12	3
1,536...........	4 0 0	8 0 0	6

Le volume de cette maille est donc 16 fois plus grand que celui de la maille de sous-structure. Enfin, les conditions de réflexion relevées sur les clichés de Weissenberg sont les suivantes :

$$h\ k\ l : h+k+l = 2n,$$
$$h\ k\ 0 : h, (k) = 2n,$$
$$0\ k\ l : l, (k) = 2n,$$
$$h\ h\ l : (l = 2n);\ 2h+l = 4n.$$

Le seul groupe spatial pour ZnI_2 quadratique est : $I\,4_1/a\,c\,d$ (D_{4h}^{20}). Ceci est en parfait accord avec le travail déjà signalé d'Oswald.

En conclusion, la construction du binaire zinc-iode nous permet, entre autres, de confirmer que ZnI_2 est bien un composé à fusion congruente. Nos résultats cristallographiques sur ce composé corroborent totalement ceux d'Oswald. Un monocristal est actuellement à l'étude pour faire la structure de ce composé.

(*) Séance du 21 octobre 1974.

(1) P. H. FOURCROY, J. RIVET et J. FLAHAUT, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 1189.
(2) S. YAMAGUCHI, *Sci. Pap. Inst. Tokyo*, 39, 1941/1942, p. 357.
(3) S. G. PINSKER, TATARINOVA et NOVIKOVA, *J. Phys. Chem.*, U. R. S. S., 20, 1946, p. 1401.
(4) M. BALCONI, *Rendic. Soc. Mineralog.*, 5, 1948, p. 49.
(5) H. R. OSWALD, *Helv. Chim. Acta*, 1960, p. 77.
(6) W. BILTZ et E. BIRK, *Z. anorg. Allgem. Chem.*, 134, 1924, p. 125.

Laboratoire de Chimie minérale structurale,
Laboratoire associé au C. N. R. S. n° 200,
Faculté des Sciences pharmaceutiques,
et biologiques,
4, *avenue de l'Observatoire,*
75270 *Paris-Cedex* 06.

CHIMIE MINÉRALE. – *Nouveaux complexes trithiocarbonates du nickel$_{II}$, cobalt$_{II}$ et cobalt$_{III}$*. Note (*) de Mme **Martine Stern**, MM. **Jean-Noël Pons** et **Jacky Roger**, présentée par M. Georges Champetier.

Trois types de composés ont été isolés par action soit de $[Ni(CS_3)_2]^{2-}$, soit de $[Co(CS_3)_3]^{3-}$, soit de CS_3^{2-} sur des cations complexes hexacoordinés du nickel$_{II}$, du cobalt$_{II}$ et du cobalt$_{III}$ contenant les ligands éthylènediamine ou diéthylènetriamine.

Le trithiocarbonate de potassium réagit avec les sels de nickel pour former l'anion complexe plan-carré $[Ni(CS_3)_2]^{2-}$ (1). Ce dernier se combine avec des cations tels que $[Ni(en)_3]^{2+}$ (en = $H_2N-CH_2-CH_2-NH_2$ éthylènediamine) et

$$[Ni(dt)_2]^{2+} \text{ (dt = } (H_2N-C_2H_4)_2NH\text{, diéthylènetriamine)}$$

pour former des sels complexes dont les formules brutes sont respectivement $Nien_{1,5}CS_3$ et $NidtCS_3$. En fait, spectroscopie infrarouge et mesures magnétiques ont montré que ces composés sont formés de l'anion plan-carré $[Ni(CS_3)_2]^{2-}$ et du cation complexe $[Ni(en)_3]^{2+}$ ou $[Ni(dt)_2]^{2+}$ (2).

Nous avons étendu cette étude à d'autres cations complexes de géométries analogues et de dimensions voisines en remplaçant Ni_{II} par Co_{II} ou par Co_{III}.

Ainsi, par action de $(TMA)_2$ $[Ni(CS_3)_2]$ (TMA = $[N(CH_3)_4]^+$, cation tétraméthylammonium) dans l'eau sur les chlorures de cobalt$_{III}$ tri-éthylènediamine ou bi-diéthylènetriamine nous avons isolé les complexes : $[Co(en)_3]_2[Ni(CS_3)_2]_3$ et

$$[Co(dt)_2]_2[Ni(CS_3)_2]_3.$$

En partant des chlorures complexes de cobalt$_{II}$ nous avons isolé $[Co(en)_3][Ni(CS_3)_2]$ et $[Co(dt)_2][Ni(CS_3)_2]$. Le magnétisme de ces quatre solides, qui sont d'un rouge foncé rappelant la couleur de l'anion complexe, est celui auquel il faut s'attendre si l'anion plan-carré et le cation octaédrique mis en jeu séparément se retrouvent inchangés dans le produit final.

Parallèlement, nous avons entrepris l'étude des complexes trithiocarbonates du cobalt. Par action du trithiocarbonate de potassium sur l'acétate de cobalt divalent, dans le méthanol et à l'air, on obtient une solution vert foncé et l'addition d'hydroxyde de tétraméthylammonium provoque la précipitation d'un solide noir verdâtre qui est filtré, lavé à l'éther et séché sous vide. L'analyse élémentaire complète permet de lui attribuer la formule $(TMA)_3Co(CS_3)_3$:

Analyse :

Théorique : Co 9,73; N 6,94; S 47,57; C 29,73; H 5,94.

Expérimentale : Co 9,72; N 7,11; S 47,43; C 29,77; H 5,98.

Le spectre infrarouge de ce composé est comparable, en ce qui concerne les vibrations du groupement CS_3, à ceux de $[P(C_6H_5)_4]_3[Co(CS_3)_3]$ et

$[As(C_6H_5)_4]_3[Co(CS_3)_3]$ (3) :

	ν_1 (cm^{-1})	ν_2 (cm^{-1})	ν_3 (cm^{-1})	ν_4 (cm^{-1})
$[Co\,Cs_3)_3]^{3-}$ (3)...................	990	878	505-525	479
$(TMA)_3 \mid Co(CS_3)_3 \mid$	995	875	510	480

Les mesures magnétiques effectuées sur $(TMA)_3[Co(CS_3)_3]$ mettent en évidence son diamagnétisme, compatible avec un environnement octéadrique de trois CS_3 bidentates autour d'un cobalt trivalent.

Ce composé réagit dans l'eau avec les chlorures : $[Ni(en)_3]Cl_2$, $[Ni(dt)_2]Cl_2$, $[Co(en)_3]Cl_3$, $[Co(dt)_2]Cl_3$, $[Co(en)_3]Cl_2$ et $[Co(dt)_2]Cl_2$. En opérant à l'air avec les quatre premiers, sous azote avec les derniers on isole les trois paires de solides :

– $[Ni(en)_3]_3\ [Co(CS_3)_3]_2$ et $[Ni(dt)_2]_3\ [Co(CS_3)_3]_2$ vert pâle;

– $[Co(en)_3]\ [Co(CS_3)_3]$ et $[Co(dt)_2]\ [Co(CS_3)_3]$ vert bronze;

– $[Co(en)_3]_3\ [Co(CS_3)_3]_2$ et $[Co(dt)_2]_3\ [Co(CS_3)_3]_2$ vert pâle.

Ils sont conservés sous vide en présence d'un desséchant.

Les composés qui renferment à la fois anion et cation du cobalt trivalent sont diamagnétiques comme $(TMA)_3[Co(CS_3)_3]$; les autres sont paramagnétiques.

Les complexes trithiocarbonates ci-dessus s'obtiennent en mettant en œuvre l'anion complexe $[Co(CS_3)_3]^{3-}$. Mais si l'on opère à partir de l'anion simple CS_3^{2-}, à concentrations convenables, on peut isoler :

– avec le nickel$_{II}$: $[Ni(en)_3]CS_3$ et $[Ni(dt)_2]CS_3$ (2) roses;

– avec le cobalt$_{II}$: $[Co(en)_3]CS_3$ et $[Co(dt)_2]CS_3$ orangés;

– avec le cobalt$_{III}$, en opérant à froid : $[Co(en)_3]_2(CS_3)_3$ et $[Co(dt)_2]_2(CS_3)_3$ orangés.

Tous ces solides font l'objet d'une étude structurale systématique.

(*) Séance du 13 novembre 1974.

(1) J. S. Mc Kechnie, S. L. Miesel et I. C. Paul, *Chem. Comm.*, 1967, p. 152.

(2) J. Roger, M. Stern et J. N. Pons, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 1231.

(3) A. Mueller, P. Christophliemk et I. Tossidis, *Z. anorg. allg. Chem.*, 401, 1973, p. 274.

Laboratoire de Chimie II,
Université de Paris VI,
4, *place Jussieu,* Tour 54,
75230 *Paris-Cedex* 05.

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude des spectres d'absorption infrarouge et de diffusion Raman de l'ion* $(UO_2)_2F_9^{5-}$ *du complexe* $K_5(UO_2)_2F_9$ (*ion binucléaire à condensation par un simple pont fluor*). Note (*) de MM. **Nguyen Quy Dao** et **Mohamed Knidiri**, présentée par M. Paul Bastien.

Les spectres de diffusion Raman et d'absorption infrarouge du composé $K_5(UO_2)_2F_9$ ont été réalisés dans le domaine spectral 4 000-80 cm^{-1}. Le dénombrement des vibrations fondamentales de l'ion binucléaire $(UO_2)_2F_9^{5-}$ a été fait compte tenu du processus de condensation de deux ions $UO_2F_5^{3-}$ par un atome de fluor. L'analyse des modes normaux de vibration de l'ion $(UO_2)_2F_9^{5-}$ a permis d'interpréter le spectre vibrationnel et l'éclatement des bandes observées.

Le spectre vibrationnel de l'ion binucléaire $(UO_2)_2F_9^{5-}$ a été très peu étudié. Sergienko et Davidovich ([1]) ont donné le spectre d'absorption infrarouge du composé $K_5(UO_2)_2F_9$ dans le domaine 4 000—400 cm^{-1} et n'en ont, en fait, étudié que la région des fréquences de valence de l'ion uranyle. Le spectre de diffusion Raman n'a à notre connaissance, jamais été publié. Dans ce travail, nous nous proposons d'effectuer une analyse des modes normaux de vibration de l'ion binucléaire $(UO_2)_2F_9^{5-}$ grâce à laquelle nous interpréterons le spectre vibrationnel du composé $K_5(UO_2)_2F_9$, compte tenu de sa structure cristalline ([2]). Les cristaux de ce composé ont été préparés selon la technique déjà décrite [([1]), ([3])]. Les appareils et les techniques utilisés pour la réalisation des spectres d'absorption infrarouge et de diffusion Raman ont été mentionnés précédemment [([4]), ([5])].

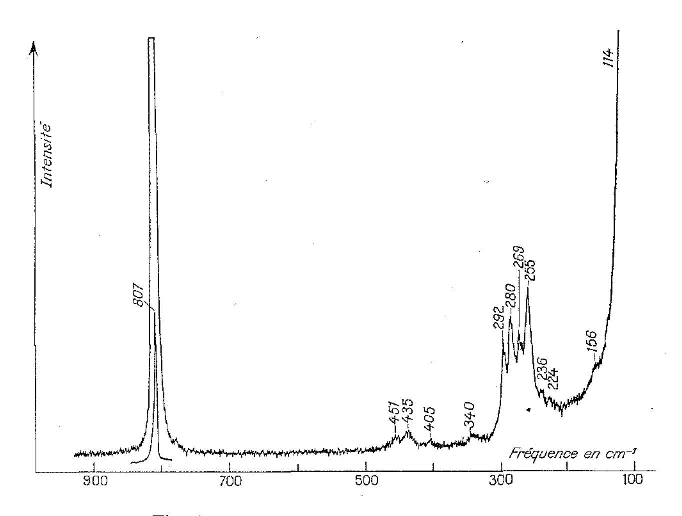


Fig. 1. — Spectre Raman de $K_5(UO_2)_2F_9$.

ANALYSE DES MODES NORMAUX DE VIBRATION DE L'ION $(UO_2)_2F_9^{5-}$. Le composé $K_5(UO_2)_2F_9$ cristallise dans le système monoclinique de groupe d'espace C_6^{2h} [([2]), ([3]), ([6])]. Le groupe facteur est isomorphe au groupe ponctuel C_{2h}. La maille élémentaire de Bravais contient deux unités formulaires $K_5(UO_2)_2F_9$. Des études radiocristallographiques [([2]), ([3])] ont montré que la structure de ce complexe est composée d'ions binucléaires $(UO_2)_2F_9^{5-}$

entourés de polyèdres de potassium. L'étude des vibrations de l'ion $(UO_2)_2F_9^{5-}$ peut être faite en considérant celui-ci comme le résultat d'une condensation de deux ions mononucléaires $UO_2F_5^{3-}$ par la mise en commun d'un atome de fluor. Lors du processus de condensation, un atome de fluor appartenant à chacun des deux ions vient en coïncidence pour ne former qu'un atome ponté. L'ensemble des mouvements de l'ion $(UO_2)_2F_9^{5-}$ est composé de deux fois le nombre de mouvements de l'ion $UO_2F_5^{3-}$ moins trois degrés de liberté dus à la disparition de l'un des deux atomes de fluor. Cherchons à expliciter cette condition de mise en commun d'un atome de fluor. Considérons un mouvement formé par des translations de chacun des deux ions avant la condensation (6° de liberté). On peut le décomposer en une translation d'ensemble de deux ions plus une translation des deux ions l'un par rapport à l'autre. Le fait d'avoir superposé deux atomes de fluor

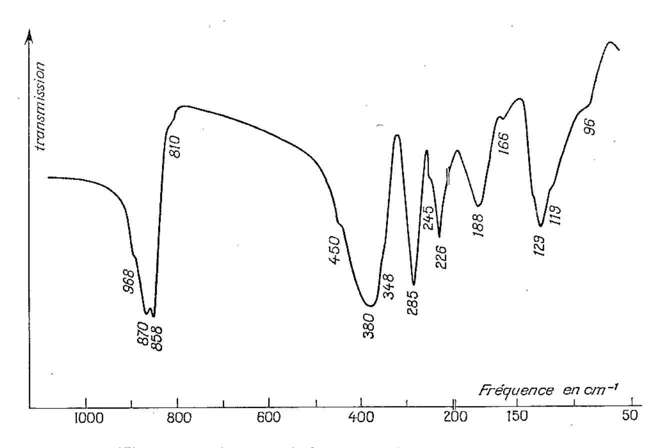


Fig. 2. — Spectre infrarouge de $K_5(UO_2)_2F_9$.

implique que la translation des ions l'un par rapport à l'autre est identiquement nulle. Dans ces conditions la condensation de deux ions $UO_2F_5^{3-}$ pour former l'ion $(UO_2)_2F_9^{5-}$ donne des vibrations internes provenant d'une part des vibrations internes de l'ion $UO_2F_5^{3-}$ soient $(3\times 8-6)\times 2$ vibrations plus les trois vibrations provenant des deux ions $UO_2F_5^{3-}$ en sens inverse.

Compte tenu de cette méthode de dénombrement, les modes normaux de vibration de l'ion $(UO_2)_2F_9^{5-}$ peuvent être reconstitués à partir de ceux de l'ion mononucléaire $UO_2F_5^{3-}$. Chaque mode de vibration interne non dégénérée de ce dernier va donner deux modes de vibrations internes pour l'ion binucléaire, l'un résultant de l'association de deux modes en phase des ions $UO_2F_5^{3-}$, l'autre de celle de deux modes en opposition de phase de ces ions. Les modes doublement dégénérés éclatent tout d'abord en deux composantes du fait de l'abaissement de la symétrie du groupe $UO_2F_5^{3-}$ qui passe de D_{5h} à C_{2v}. Ensuite chacune de ces vibrations se décompose en deux, à cause de la condensation de deux ions mononucléaires. Les vibrations de rotation peuvent être représentées aisément puisqu'elles correspondent aux rotations de l'une des dipyramides pentagonales UO_2F_5 par rapport à l'autre.

Spectre de diffusion Raman. — Le spectre de diffusion Raman (*fig.* 1) présente par rapport à celui du composé $K_3UO_2F_5$ [4], des dédoublements de toutes les bandes observées sauf pour les bandes ν_1 (A'_1) et ν_8 (E'_2). Nous voyons en particulier que la raie

TABLEAU

Résultats des spectres d'absorption infrarouge et de diffusion Raman de $K_5(UO_2)_2F_9$

Spectre d'absorption infrarouge	Spectre de diffusion Raman	Attribution		
		D_{5h}	C_2	Cristal
1665 f	–	$\nu_1(A'_1)+\nu_3(A''_2)$	A+B	Au+Bg+Au+Bu
896 ép	–	–	A+B	Au+Bg+Au+Bu
{870, 852} F	–	$\nu_3(A''_2)$	{A, B}	(Au, Bu)
810 f	807 tF	$\nu_1(A'_1)$	(A, B)	(Ag, Bg, Au, Bu)
450 tf	–	$\nu_5(E'_1)$ ou ν^{as}_{U-F} (pont)	B	Bu
–	{451, 435} f	$\nu_2(A'_1)$	{A, B}	(Ag, Bg, Au, Bu)
–	405 f	$\nu_5(E'_1)$ ou ν^{s}_{U-F} (pont)	A	Ag
380 F	366 tf	$\nu_5(E''_1)$	(A, B)	(Bg, Au)
348 f	340 f	$\nu_8(E'_2)$	(A, B)	(Ag, Bg, Au, Bu)
285 F	–	$\nu_6(E'_1)$	(A, B)	(Au, Bu)
245 tf	{292, 280, 269, 255} F	$\nu_{10}(E''_1)$	{2 A, 2 B}	(Ag, Bg, Au, Bu)
–	{236, 224} f	$\nu_9(E'_2)$	{A, B}	(Ag, Bg)
226 m	–	$\nu_7(E'_1)$	(A, B)	(Au, Bu)
{188 m, 166 tf}	–	$\nu_4(A''_2)$	{A, B}	(Au, Bu)
–	156	ν^1_{12}	Mouvement de rotation relative des deux groupements UO_2F_5	
129 m	–	ν^2_{12}		
119 ép	–	ν^3_{12}		
96 tf	–	δ_{UFU} (pont)		

t, très; l, large; f, faible; m, moyenne; F, forte; ép, épaulement.

non dégénérée $\nu_2(A'_1)$ située à 440 cm^{-1}, se dédouble sur le spectre de $K_5(UO_2)_2F_9$ pour donner deux raies à 451 et 435 cm^{-1}. Le doublet à 271, 258 cm^{-1} correspondant à la fréquence de déformation doublement dégénérée $\nu_{10}(E''_1)$ du composé $K_3UO_2F_5$ (4) se dédouble pour donner un quadruplet se trouvant à 292, 280, 269 et 255 cm^{-1}. La raie $\nu_9(E'_2)$ à 214 cm^{-1} donne lieu à un doublet à 236 et 224 cm^{-1}, tandis que la raie à 328 cm^{-1} qui est due à la vibration de valence $\nu_8(E'_2)$ correspond à une raie large vers 340 cm^{-1}. Cependant, l'intensité de ces dernières raies est trop faible pour permettre d'observer les quadruplets correspondants. Il reste deux raies observables sur le spectre de diffusion Raman : la première à 405 cm^{-1} serait due à la vibration de la liaison U–F pontée. Ceci semble tout à fait raisonnable puisque d'une part, elle est plus basse que les deux autres vibrations de valence U–F et d'autre part, trop élevée pour être attribuable à une vibration de déformation. La bande à 156 cm^{-1} correspond à un mouvement de rotation relative des deux groupements UO_2F_5.

SPECTRE D'ABSORPTION INFRAROUGE. — Sur le spectre d'absorption infrarouge de $K_5(UO_2)_2F_9$ (*fig.* 2) on retrouve pratiquement le spectre de l'ion mononucléaire $UO_2F_5^{3-}$ et en particulier les bandes situées à 380 ν_5 (UF_5), 285 ν_6 (UO_2), 226 ν_7 (FUF) et 188 cm^{-1} ν_4 (OUF). On note cependant un dédoublement net de la fréquence de valence antisymétrique de l'ion uranyle à 870 et 858 cm^{-1}. Il faudrait probablement travailler à très basse température pour pouvoir observer le dédoublement éventuel de toutes les bandes. Enfin les bandes observées dans le domaine des basses fréquences ont été attribuées grâce à des calculs de moments d'inertie et d'analyse en coordonnées normales effectués sur un modèle triatomique simplifié (1). Les nombres d'onde et leur attribution sont consignés sur le tableau.

En conclusion nous voyons que si pour les composés $M_3UO_2F_5$ (M = K, Rb, NH_4), l'éclatement de bandes est dû à l'abaissement de la symétrie de site avec en particulier levée de dégénérescence, pour le composé $K_5(UO_2)_2F_9$, ce phénomène résulte de l'abaissement de la symétrie moléculaire d'une part et de l'interaction de deux ions accolés par un simple pont fluor d'autre part.

(*) Séance du 21 octobre 1974.

(1) V. I. SERGIENKO et R. L. DAVIDOVICH, *Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk. SSSR*, Ser. Khim., 9, 1968, p. 71.
(2) H. BRUSSET, NGUYEN QUY DAO et S. CHOUROU, *Acta Cryst.*, 30 B, 1974, p. 768.
(3) S. CHOUROU, *Thèse de Doctorat de* 3e *cycle*, Paris, 1972.
(4) NGUYEN QUY DAO et M. KNIDIRI, *Comptes rendus*, 279, série C, 1974, p. 97.
(5) NGUYEN QUY DAO et M. KNIDIRI, *Comptes rendus*, 279, série C, 1974, à paraître.
(6) YU. N. MIKHAILOV, A. A. YUDOVENKO, V. G. KUZNETZOV et R. L. DAVIDOVICH, *Zh. Strukt. Khim.*, 13, 1972, p. 741.

Institut de Chimie,
Centre de Recherche
de l'École centrale des Arts et Manufactures,
grande voie des Vignes,
92290 *Châtenay-Malabry.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Dérivés dibutylstannylènes de sucres.* Note (*) de M. **Serge David** et Mlle **Annie Thieffry**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

L'oxyde de dibutylétain se condense en proportions équimoléculaires avec sept composés hydroxylés vicinaux pyranosiques : un *cis* diol **1** et trois *trans* diols flexibles, **2**, **5**, **8**, deux *trans* diols diéquatoriaux rigides, **9** et **10** et un hémi-acétal α alcool, **11**.

L'un de nous a rapporté dans une Note antérieure (1) l'extension de la réaction de formation des dibutylstannylènes (2) à plusieurs diols vicinaux cyclaniques et signalé brièvement son application à des diols dérivés de monosaccharides. C'est ce dernier point que nous développons ici.

1

2 R=H
3 R=OAc
4 R=OCOC$_6$H$_4$NO$_2$

5 R=H
6 R=OAc
7 R=OCOC$_6$H$_4$NO$_2$

8

9 R=OCH$_3$, R'=H
10 R=H, R'=OCH$_3$

11

12

13 R=H R'=OCH$_3$
14 R=OCH$_3$ R'=H

15

16

Les diols vicinaux utilisés sont le désoxy-2-β-D-*éryhro*-pentopyrannoside de benzyle **1** (3), le désoxy-2-α-D-*thréo*-pentopyrannoside de méthyle **2** et son anomère β **5**, le O-benzoyl-4-bromo-6-désoxy-6-α-D-glucopyrannoside de méthyle **8** (4), le O-benzylidène-4.6-α-D-glucopyrannoside de méthyle **9** et son anomère β **10**, et le O-benzylidène-4.6-O-méthyl-3-D-glucopyrannose **11**.

Tous ces composés étaient connus sauf les diols *trans* **2** et **5** que nous avons préparés à partir du diacétyl-xylal **12** par l'intermédiaire du mélange de glucosides bromés **13**, **14**, selon ([5]). On a déjà publié une synthèse des diacétates **3** et **6** par hydrogénation catalytique du mélange **13, 14** suivie d'une réacétylation et d'une séparation sur couche mince, sans spécifier de rendement ([6]). Nous les préparons plus commodément en réduisant le mélange, sommairement purifié, **13, 14** par l'hydrure de tributylétain ([7]) (4,5 moles par rapport au diacétyl-xydal **10**) en présence d'azoisobutyronitrile (0,4 mole). La réaction est très rapide dans le benzène bouillant, il n'est pas nécessaire de réacétyler, et par chromatographie sur gel de silice (éluant benzène-acétate d'éthyle, 95 : 5) on sépare d'abord le glycoside α **3**, pur [sirop, 26 %, $[\alpha]_D^{20}+85{,}7^\circ$ (chloroforme)], puis le mélange de **3** et **6**, enfin le glycoside β **6**, pur (sirop, 39 %, $[\alpha]_D^{20}-100{,}6^\circ$). Le rendement en composés réduits (**3**+**6**) est de 88 %. On désacétyle ensuite par le méthanol ammonical. Le composé α **2**, solide à bas point de fusion, pur en c. c. m., n'a pas été caractérisé que par

TABLEAU

Dérivés dibutylstannylènes de sucres simples

Diol de départ	Conditions ([a])	Formule ([b])		F (solvant) (°C)	$[\alpha]_D^{23}$ (°C) ([c])	Rdt (%)
1......	1/1	**1** *a*	$C_{20}H_{32}O_4Sn$	132-135 (méthanol)	−78,3	
8......	2/1	**8** *a*	$C_{22}H_{33}BrO_6Sn$	166 (éther de pétrole)	33,6	41
9......	2/1	**9** *a*	$C_{22}H_{34}O_6Sn$	203-206 (éther de pétrole)	18,1	63
10......	2/1	**10** *a*	$C_{22}H_{34}O_6Sn$	236-238 (oxyde d'isopropyle)		8
11......	2/1	**11** *a*	$C_{22}H_{34}O_6Sn$	104-107 (oxyde d'isopropyle)	1,9	30

([a]) Moles de Bu_2SnO par mole de diol.
([b]) Nous n'excluons pas une formule de polymère de celle-ci.
([c]) Déterminé en solution chloroformique, *c* voisin de 1.

son diparanitrobenzoate cristallisé ([9]) **4**, F 115-116° (éther), $[\alpha]_D^{20}-85{,}8^\circ$ (chloroforme). L'anomère β **5**, est cristallisé, F 85-87° (éther), $[\alpha]_D^{20}-169^\circ$ (chloroforme); diparanitrobenzoate, F 69-71° (alcool), $[\alpha]_D^{20}-170^\circ$.

On obtient les dibutylstannylènes, **1** *a*, **2** *a*, **5** *a*, **8** *a*, **9** *a*, **10** *a* et **11** *a* par ébullition à reflux 4-6 h dans le benzène des diols correspondants en présence d'oxyde de dibutylétain, avec entraînement de l'eau éliminée. Essais et résultats sont résumés dans le tableau. Les stannylènes, décomposés sur les adsorbants chromatographiques, ne peuvent être isolés que par recristallisation du résidu obtenu après évaporation de benzène. Les rendements indiqués sont donc minimaux. Avec des proportions équimoléculaires de réactifs, la réaction semble satisfaisante avec le *cis* diol **1** et le composé **11**. Mais avec les *trans* diols, soit relativement rigides et di-équatoriaux, comme **9** et **10**, soit plus flexibles, comme **8**, ces conditions conduisent à un mélange où subsiste environ 50 % du produit de départ et pour permettre l'isolement du stannylène, on a utilisé un excès double d'oxyde de dibutylétain. La réaction est également peu satisfaisante avec les *trans* diols **2** et **5** et les dérivés **2** *a* (F 207°) et **5** *a* (F 212°) n'ont pas pu être obtenus analytiquement purs de façon reproductible par recristallisation dans divers solvants usuels.

Tous les stannylènes sont solubles, à des degrés divers, dans les solvants non polaires (benzène, éther de pétrole, chloroforme, oxyde d'isopropyle). Seul le dérivé **1** *a* est recristallisable dans le méthanol. Il est hydrolysé par addition de 10 % d'eau à sa solution métha-

nolique. Tous les stannylènes sont transparents dans la zône infrarouge de la vibration d'élongation OH. On ne peut pas faire l'analyse détaillée des spectres de RMN à 60 MHz dans le deutériochloroforme [*cf.* ([8])] mais la comparaison des intensités des signaux caractéristiques indique sans équivoque dans tous les cas la présence d'un groupement dibutylétain par résidu de sucre. Les structures les plus simples en accord avec les analyses élémentaires sont du type général **15** ou **16**, suivant le sucre de départ, mais nous ne pouvons pas présentement exclure des formules plus compliquées. Le composé **11** se distingue des autres en ce que l'étain est lié à l'oxygène porté par C-1, de caractère acétalique. Le spectre RMN ne donne pas de certitudes sur sa configuration.

Nous étudions actuellement la réaction de ces stannylènes avec le brome.

(*) Séance du 30 septembre 1974.

([1]) S. David, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 1051.
([2]) W. J. Considine, *J. Organometal. Chem.*, 5, 1966, p. 263.
([3]) C. Pedersen, H. W. Diehl et H. G. Fletcher Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 3425.
([4]) S. Hanessian et R. N. Plessas, *J. Org. Chem.*, 34, 1969, p. 1035.
([5]) R. U. Lemieux et B. Fraser-Reid, *Can. J. Chem.*, 42, 1964, p. 532.
([6]) K. Bock, I. Lundt et C. Pedersen, *Acta Chem. Scand.*, 23, 1969, p. 2083.
([7]) H. G. Kuivila et L. W. Menapace, *J. Org. Chem.*, 28, 1963, p. 2165.
([8]) D. Wagner, J. P. H. Verheyden et J. C. Moffatt, *J. Org. Chem.*, 39, 1974, p. 24.

([9]) Sauf indication contraire, on a obtenu des analyses satisfaisantes pour tous les composés nouveaux décrits.

Laboratoire de Chimie organique multifonctionnelle,
Université de Paris-Sud,
91405 *Orsay.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'oxydation selon Baeyer-Villiger de quelques aldéhydes par l'acide m-chloroperbenzoïque.* Note (*) de M. **Jacques Royer** et de Mme **Michèle Beugelmans-Verrier**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

L'oxydation du cyclohexanecarboxaldéhyde et du phényléthanal par l'acide *m*-chloroperbenzoïque est catalysée par l'acide *m*-chlorobenzoïque. Un effet isotopique primaire du deutérium a été mis en évidence pour l'oxydation d'aldéhydes 1-H et 1-D en acides carboxyliques; cet effet montre que la migration de H (ou de D) intervient dans un stade lent de la réaction.

Au cours d'une précédente étude de la réaction de Baeyer-Villiger, appliquée aux aldéhydes [1], nous avions déterminé les aptitudes migratrices de groupements R [réaction (*f*)] par rapport à H [réaction (*a*)] en fonction de la structure de l'aldéhyde et du milieu oxydant : peracides aliphatiques ou aromatiques employés avec ou sans catalyseur dans un solvant aprotonique. Nous avions constaté que l'oxydation par les acides *m*-chloro ou *p*-nitroperbenzoïque conduit à des proportions de formiate comparables à celles obtenues au moyen de l'acide trifluoroperacétique ou de l'acide peracétique catalysé par un acide fort (CF_3CO_2H, SO_4H_2, FSO_3H).

R—CHO + R'CO_3H ⇌ [R(H)C(OH)—O—O—C(=O)R'] —(a)→ R—COOH ; —(f)→ H—COOR + R' CO_2H

Aussi nous a-t-il paru intéressant d'approfondir l'étude de l'oxydation d'aldéhydes aliphatiques par l'acide *m*-chloroperbenzoïque dans le chloroforme.

Nous avons cherché, d'une part, si l'acide *m*-chlorobenzoïque présent dans le milieu catalyse la réaction. L'acide *m*-chloroperbenzoïque ne peut pas être obtenu tout à fait pur, il contient toujours un peu d'acide *m*-chlorobenzoïque qui se forme en outre au cours de la réaction.

D'autre part, nous avons essayé de déterminer quelle était l'étape lente de l'oxydation, pour les structures et dans les conditions étudiées. En effet, d'après les données cinétiques de la littérature, l'étape déterminant la vitesse dépend des conditions opératoires et de la structure du composé carbonylé [[2], [3]]. C'est pourquoi nous avons entrepris une étude de l'effet isotopique du deutérium correspondant à la vitesse de formation d'acide, réaction (*a*).

Catalyse par l'acide *m*-chlorobenzoïque. — Les expériences cinétiques d'oxydation du cyclohexanecarboxaldéhyde **1** et du phénylacétaldéhyde **2** ont été réalisées dans $CHCl_3$ à 27°C avec des concentrations initiales en acide *m*-chlorobenzoïque faibles par rapport à celles des réactifs. Les réactions ont été suivies par titrage iodométrique du peracide; après 20 % d'avancement de la réaction, la représentation graphique correspondant au pseudo deuxième ordre n'est plus une droite mais s'incurve, ce qui indique une autocatalyse due à l'acide *m*-chlorobenzoïque libéré dans le milieu. Les constantes de vitesse totale $k_t = k_a + k_f$ ont été calculées d'après la partie linéaire du graphique, l'erreur étant de ± 4 %.

Les résultats obtenus (tableau I) montrent que l'acide *m*-chlorobenzoïque, bien qu'étant un acide relativement faible ($pK_a = 3{,}8$ dans l'eau à 25°C), catalyse la réaction.

TABLEAU I

Oxydation de **1** *et* **2** *par l'acide m-chloroperbenzoïque dans* $CHCl_3$ *à* 27°C

		Concentrations initiales en $M.l^{-1}.10^2$			k_t en $l.M^{-1}.mn^{-1}$
		RCHO	R'CO₃H	R'CO₂H	$\bar{k}_t$
$C_6H_{11}CHO$......	**1**	5	5	0,090	0,11
		4,12	6,06	0,090	0,12
		5	5	0,835	0,93
$C_6H_5CH_2CHO$...	**2**	5	5	0,090	0,11
		5	5	0,835	0,49

EFFET ISOTOPIQUE DU DEUTÉRIUM. — L'étude de l'effet isotopique k^{12c}/k^{14c} a permis à Palmer et Fry ([4]) de montrer que l'oxydation d'acétophénones substituées (1-^{12}C et 1-^{14}C) au moyen de l'acide *m*-chloroperbenzoïque s'effectue par un réarrangement lent et concerté de l'adduit aldéhydeperacide. Pour les aldéhydes, d'après un récent travail d'Ogata ([2]), il semble que l'étape déterminant la vitesse d'oxydation, dans un mélange eau-éthanol, dépend de l'aldéhyde.

Si le réarrangement de l'intermédiaire est lent et concerté, la formation d'acide, réaction (*a*), doit donner lieu à un effet isotopique primaire du deutérium dont la valeur sera fournie par la comparaison des constantes k_a de formation d'acide. Nous avons choisi pour l'étude de cet effet isotopique les aldéhydes **1** et **3**. Le phényl-3 propanal **3** conduit presque exclusivement à l'acide correspondant. Aussi avons-nous seulement déterminé pour **3** et **3'** ([5]) les constantes de vitesse totale k_t^H et k_t^D dont le rapport donne une valeur approchée de l'effet isotopique relatif à la réaction (*a*). Par contre pour les aldéhydes **1** et **1'**, la valeur de k_a a été calculée par différence entre k_t et la vitesse d'apparition du formiate k_f déterminée par son dosage en CPV.

TABLEAU II

Effet isotopique. Oxydation de **1**, **3**, **1'** *et* **3'** *par l'acide m-chloroperbenzoïque*
[aldéhyde] = [peracide] = 5.10^{-2} M. [acide] = $0{,}2.10^{-2}$ M. k en $l.M^{-1}.mn^{-1}$

		k_t	k_f	k_a
$C_6H_{11}CHO$............	**1**	0,43	0,37	0,06
$C_6H_{11}CDO$............	**1'**	0,35	0,33	0,02
k^H/k^D.................				3
$C_6H_5CH_2CH_2CHO$......	**3**	0,18	–	–
$C_6H_5CH_2CH_2CDO$......	**3'**	0,090	–	–
k^H/k^D.................		$\simeq 2$		

DISCUSSION. — Les valeurs de l'effet isotopique que nous avons déterminées, $k^H/k^D = 3$ et $\simeq 2$, montrent qu'ils 'agit d'un effet primaire du deutérium et que la vitesse de réarrangement du composé d'addition aldéhyde-peracide est petite par rapport à sa vitesse de formation. L'acide *m*-chlorobenzoïque intervient probablement dans cette étape de réarran-

gement et il est probable qu'il agit par catalyse générale acide. En effet il est connu que les composés carbonylés ne sont protonés, dans les milieux non polaires, que par des acides très forts ([6]).

Si le réarrangement faisant intervenir la migration de H^- (schéma A) est compatible avec les valeurs de l'effet isotopique trouvées ([7]), un autre mécanisme impliquant le déplacement de H^+ peut également rendre compte de la formation de l'acide (schéma B).

schéma A

schéma B

Ce type de mécanisme a été envisagé par Heywood et Phillips ([9]) pour l'oxydation d'acétals par les peracides :

$$R-CH(OR'')_2 + R'-CO_3H \xrightarrow[CH_2Cl_2,\ 25°C]{trace\ H_2SO_4} [\ldots] \rightarrow R-C(=O)OR'' + R'-C(=O)OH$$

Nous avons oxydé, par les acides *p*-nitroperbenzoïque et *m*-chloroperbenzoïque, des acétals dérivant d'aldéhydes dont l'oxydation fournit une forte proportion de formiate (plus de 70 %). L'acétal diéthylique de **1** est oxydé en 90 % de cyclohexanecarboxylate d'éthyle et l'acétal diméthylique de **2** en 80 % de phénylacétate de méthyle, mais nous n'avons pas trouvé de formiate qui aurait pu se former par migration de R^-.

Les intermédiaires d'oxydation des acétals et des aldéhydes ne diffèrent entre eux que par la substitution d'un groupement alkoxyle par un hydroxyle. Il est probable que, dans le cas des aldéhydes, la rupture partielle de la liaison OH hémiacétalique crée une densité électronique sur l'oxygène qui favorise la migration de R^- ou de H^- selon le schéma A. Dans le cas des acétals, un tel processus est évidemment impossible et leur oxydation se fait dès lors, plus lentement, par un mécanisme du type B.

M. le Professeur M. Vilkas a porté à ce travail de l'intérêt et nous a fourni des encouragements.

(*) Séance du 21 octobre 1974.

([1]) J. Royer et M. Beugelmans-Verrier, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1818.
([2]) Y. Ogata et Y. Sawaki, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94, 1972, p. 4189 et réf. citées.
([3]) J. B. Lee et B. C. Uff, *Quart. Rev.*, XXI, 1967, p. 449.
([4]) B. W. Palmer et A. Fry, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 1970, p. 2580.
([5]) Les aldéhydes deutériés ont été synthétisés par action de $LiAl(OEt)_3D$ sur les diméthylamides correspondants d'après H. C. Brown et A. Tsukamoto, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 1089.
([6]) V. A. Palm, Ü. L. Haldna et A. J. Talvik, *The Chemistry of the Carbonyl Group*, S. Patai Ed. Interscience Publishers, New York, 1966, p. 451.
([7]) C. J. Collins, W. T. Rainey, W. B. Smith et I. A. Kaye, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 460,
([8]) M. F. Weiss nous a suggéré la possibilité d'un tel mécanisme.
([9]) D. L. Heywood et B. Phillips, *J. org. Chem.*, 25, 1960, p. 1699.

Laboratoire de Chimie organique biologique,
Université de Paris-Sud,
Centre d'Orsay,
Bât. 420, 91405 *Orsay*.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Alcaloïdes mineurs du* Pauridiantha lyalli *Brem* (*Rubiacées*), *la lyalidine et l'hydroxy-lyalidine.* Note (*) de MM. **Joël Levesque, Jean-Louis Pousset** et **André Cavé**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

La lyalidine et l'hydroxy-lyalidine sont des alcaloïdes nouveaux isolés des racines du *Pauridiantha lyalli.* Leur structure déterminée par l'utilisation des méthodes physiques en fait des intermédiaires biogénétiques des alcaloïdes du type pyridine harmane.

Au cours de l'étude des alcaloïdes des racines du *Pauridiantha lyalli* ont été isolés l'harmane, alcaloïde principal, une pyridine substituée, la vinyl-3 carbométhoxy-5 pyridine et des alcaloïdes résultant de l'association de ces deux types de molécules, le pauridianthinol ([1]), la lyaline **1**, et la lyadine **2**, de structure harmane dihydropyridine ([2]).

1

Lyaline

2

Lyadine

Ces alcaloïdes représentant divers stades de la biogénèse des alcaloïdes, il nous a semblé intéressant d'étudier les constituants mineurs azotés, neutres ou basiques. C'est ainsi que, par chromatographie préparative sur plaques de silice, ont pu être séparés deux alcaloïdes de structure nouvelle et dont la teneur dans la plante n'excède pas 0,01 g pour mille, la lyalidine **3**, et l'hydroxylyalidine **4**.

3

Lyalidine

4

Hydroxylyalidine

La lyalidine **3**, cristallise dans le mélange éther-méthanol, F 190-191°, $\alpha_D^{20} = 0$ ($CHCl_3$, c = 1), $C_{21}H_{19}N_3O_3$, calculé %, C 69,79; H 5,30; N 11,63; trouvé %, C 69,47; H 5,12; N 11,88.

Le spectre ultraviolet λ_{max} (nm) (log ε) : 238 (4,53), 281 (4,12), 288 (4,14), 347 (3,50) est caractéristique d'un dérivé de l'harmane.

Le spectre infrarouge présente une bande à 1 710 cm^{-1} caractéristique d'un groupement ester carboxylique fortement conjugué et une bande à 1 690 cm^{-1} ainsi qu'un épaulement vers 3 400 cm^{-1} attribuables à un groupement lactame.

Le spectre de masse qui confirme la formule, M^+ : 361, présente de grandes analogies avec celui de la lyaline; pics importants à *m/e* 182 attribuable à la partie harmane de la molécule, à *m/e* 302 ($M-COO-CH_3$). Mais on trouve un pic intéressant à *m/e* 180 montrant que le dernier atome d'oxygène se trouve dans la partie pyridinique de la molécule.

L'examen du spectre de RMN, comparativement à celui de la lyaline **1**, conduit à postuler pour la lyalidine la structure **3**. Ces spectres effectués à 240 Mc [3] permettent en effet d'attribuer les signaux de chacun des protons : entre 7,5 et $8,50.10^{-6}$ le système classique des protons du noyau harmane; à 3,00, 3,10 et $3,60.10^{-6}$ un système ABX des trois protons en 14 et 15; à $3,70.10^{-6}$ un singulet de trois protons attribuable au méthyle de l'ester carboxylique. Ces signaux sont communs aux spectres de la lyaline **1** et de la lyalidine **3**; au contraire des différences existent en ce qui concerne le reste du spectre. La première porte sur les protons en α de l'azote. Ceux-ci sont faciles à mettre en évidence par deutériation ou par irradiation du proton porté par l'azote dihydropyridinique. Dans la lyalidine **3**, seul subsiste le signal correspondant au proton en 17 apparaissant sous forme d'un doublet à $7,15.10^{-6}$ se simplifiant par deutériation ou par irradiation du signal à $7,85.10^{-6}$ correspondant à l'azote dihydropyridinique. Ceci prouve que le carbone 21 est vraisemblablement porteur du groupement oxygène et que ce dernier est un groupement carbonyle, ce qui est confirmé par l'absorption à 1 690 cm^{-1} en infrarouge correspondant à un groupement lactame. La deuxième différence consiste en la présence dans le spectre de la lyalidine d'un doublet à $1,40.10^{-6}$, J = 6 Hz, correspondant à trois protons couplant avec un proton éthylénique résonnant à $5,50.10^{-6}$ sous forme d'un multiplet. Ceci conduit à penser que le carbone 20 est porteur dans la lyalidine d'un groupement éthylidène et non plus d'un groupement vinyle comme dans la lyaline **1**.

Tous ces éléments nous amènent à proposer pour la lyalidine la structure **3**.

L'hydroxylyalidine **4** n'a pu être obtenue cristallisée dans aucun des solvants usuels. Les diverses caractéristiques spectrales la rapprochent de la lyalidine. Les spectres ultraviolets sont superposables et le spectre de masse n'en diffère que par le pic M^+ à 379, c'est-à-dire à une masse supérieure de 18 à celle de la lyalidine. D'ailleurs le pic de masse est d'une très faible intensité alors que, à *m/e* 361, (M^+-18) on trouve un pic important (correspondant au pic moléculaire de la lyalidine) suivi de toutes les fragmentations de la lyalidine **3**.

Ces remarques font envisager pour cet alcaloïde la structure d'une hydroxylyalidine, ce qui se trouve confirmé et par examen du spectre de RMN et par corrélation avec la lyalidine. Le spectre RMN de l'hydroxylyalidine est identique à celui de la lyalidine à l'exception des signaux correspondant au groupement éthylidène remplacés par un doublet à $0,82.10^{-6}$ correspondant à trois protons d'un méthyle couplant à un proton résonnant à $6,6.10^{-6}$ (J = 7 Hz), cet ensemble de signaux indiquant la présence d'une chaîne $-CHOH-CH_3$. La structure **4** peut donc être proposée pour l'hydroxylyalidine. La confirmation de cette hypothèse est apportée par la déshydratation de l'hydroxylyalidine sous l'effet de l'acide sulfurique à 100° pendant un temps très court, laquelle conduit à l'obtention de deux produits identifiés respectivement à l'harmane et à la lyalidine **3**.

La structure de ces deux alcaloïdes mineurs du *Pauridiantha lyalli* retient l'attention sur plusieurs points.

Il s'agit d'une part d'alcaloïdes originaux appartenant au groupe nouveau des pyridine harmane.

Ils représentent d'autre part des intermédiaires supplémentaires de la biogénèse de ces alcaloïdes à partir d'un précurseur du type vincoside ou plutôt cordifoline [4], précurseur que, d'ailleurs, nous nous efforçons d'isoler à partir des produits neutres du *Pauridiantha lyalli.*

(*) Séance du 28 octobre 1974.

(1) J. L. Pousset, J. Levesque, A. Cavé, F. Picot, P. Potier et R. R. Paris, *Plantes médicinales et Phytothérapie*, 8, 1974, p. 51.

(2) J. Levesque, J. L. Pousset, A. Cavé et A. Cavé, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 959.

(3) Les spectres ont été enregistrés sur appareil « Varian » 240 Mc par le Dr Adrien Cavé.

(4) R. T. Brown et L. R. Row, *Chem. Comm.*, 1967, p. 453.

J. L. et J. L. P. :
U. E. R. de Pharmacie,
34, *rue du Jardin-des-Plantes,*
Université de Poitiers,
86000 *Poitiers:*

A. C. et J. L. P. :
U. E. R. de Chimie thérapeutique,
Centre pharmaceutique,
92290 *Châtenay-Malabry.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse du méthyl-*1 *et du méthyl-*2 *cymantro* (*b*) *naphtalène*. Note (*) de MM. **André Tartar** et **Étienne Cuingnet**, présentée par M. René Truhaut.

Synthèse de deux dérivés voisins du dibenzo-cymantrène ([1]) où le complexe π-cyclopentadienyl-mangana-tricarbonyle est inclus dans un ensemble de cycles condensés à caractère aromatique : le méthyl-1 et le méthyl-2 cymantro (*b*) naphtalène (XV, XVI).

La voie suivie consiste à greffer sur le méthyl-cymantrène un groupement *o*-carboxy-benzoyle et par des méthodes classiques à créer l'ensemble naphtalénique du cymantro (*b*) naphtalène.

1. Synthèse et séparation des acides (I, II). — L'action de l'anhydride phtalique sur le méthyl-cymantrène dans les conditions de la réaction de Friedel et Crafts aboutit au mélange des acides (I, II) dans les proportions respectives 1-4, pour un taux de transformation de 50 %.

Après action du diazométhane, la cristallisation fractionnée des esters méthyliques (III, IV) dans l'éther permet l'isolement de l'isomère le plus abondant (IV). Il possède sur silice le R_f le plus faible (éluant : C_6H_6). Ceci est caractéristique en série cymantrénique d'une substitution en β par un groupement électro-attracteur. Le spectre RMN s'accorde avec cette structure : — un signal méthyle sur le cycle faiblement déplacé — pour les protons cymantréniques, un signal d'intensité 2 fortement déplacé (protons en α du carbonyle) et un signal d'intensité 1 faiblement déplacé (protons en β du carbonyle).

Le mélange des esters (III, IV) obtenu par évaporation des EM est ensuite séparé par chromatographie sur silice. L'ester (III) de R_f plus élevé, possède en RMN un spectre caractéristique d'une structure α quant au signal du méthyle sur le cycle. Cependant les protons cymantréniques forment un massif complexe peu significatif, sans doute en raison d'une légère distorsion de la molécule.

Les structures (III, IV) ont été vérifiées par voie chimique.

2. Reduction des acides (I, II) en acides (VII, VIII). — La stabilité importante des phtalides formés par réduction d'acides *o*-benzoyl-benzoïques impose lors de la préparation des acides (VII, VIII) une réduction en deux stades.

a. Formation des phtalides (V, VI) par action sur les acides cétoniques du zinc en milieu acétique. Il convient de noter la particularité des phtalides de posséder un centre de chiralité à côté du plan de chiralité que forme l'ensemble cymantrénique disubstitué. Chacun constitue en fait un couple de diastéréoisomères, séparables dans le cas du couple (V) par chromatographie sur silice.

b. Réduction des phtalides par l'iode et le phosphore dans l'acide acétique anhydre en acides *o*-cymantryl-benzoïques (VII, VIII).

3. Cyclisation des acides (VII, VIII). — Les acides (VII, VIII) se cyclisent sous l'action de l'anhydride trifluoracétique et il est commode à ce stade de vérifier en fonction du nombre de cyclanones formées la structure initialement proposée pour les acides (I, II) sur la base des données chromatographiques et de RMN.

R = H (I) F = 185°C

R = H (II) F = 189°C

R = $-CH_3$ (III) F = 100°,5C Rf = 0,30

R = $-CH_3$ (IV) F = 119°,5C Rf = 0,20

RR et RS (V) Rf = 0,23 et 0,30

RR et RS (VI) Rf = 0,35

R = -H (VII) F = 119°,5C

R = H (VIII) F = 107°C

(IX) F = 142°,5 Rf = 0,32

(X) F = 158°,5 Rf = 0,67

(XI) F = 180°,5 Rf = 0,45

(XII) F = 79°,5 Rf = 0,27

(XIII) F = 127°,5 Rf = 0,39

(XIV) F = 124°,5 Rf = 0,30

F = 136°,5 (XV)

(XVI) F = 131°,5

L'acide (VII) est transformé en cyclanone (IX) alors que l'acide (VIII) donne un mélange de deux cyclanones (X, XI).

La détermination des structures (X, XI) se fait selon des critères identiques à ceux utilisés au paragraphe 1.

La cyclanone de R_f plus élevé montre en RMN un signal correspondant au groupe méthyle sur le cycle fortement déplacé alors que le signal des protons cymantréniques ne l'est que faiblement : structure (X).

La cyclanone de R_f plus faible, issue du même acide, possède en RMN un signal méthyle faiblement déplacé et deux protons cymantréniques nettement différenciés l'un par rapport à l'autre : structure (XI).

La confirmation chimique de ces structures est envisagée au paragraphe 5.

4. RÉDUCTION DES CYCLANONES (IX, X, XI) EN ALCOOLS (XII, XIII, XIV). — La réduction de la fonction cétone fait apparaître comme dans le cas des phtalides un centre de chiralité. Deux diastéréoisomères sont théoriquement possibles. La configuration de l'ensemble étant « bloquée », le terme *endo* désigne la structure où le métal et l'hydroxyle sont situés d'un même côté par rapport au plan des cycles *exo* quand ils sont situés de part et d'autre.

Connaissant la stéréospécificité de la réduction des cyclanones organomanganiques par KBH_4 [2] nous avons utilisé ce réactif pour préparer les alcools (XII, XIII, XIV) et vérifié leur structure [3].

Dans chacun des cas la réduction fournit un seul isomère comme le révèle la chromatographie. Tous les alcools formés présentent une interaction intramoléculaire qui affecte l'hydroxyle, caractéristique d'une configuration *endo*. Ainsi en infrarouge apparaît une fine bande de vibration γ OH, nous avons contrôlé qu'elle était insensible à la dilution. De même en RMN, les signaux des protons, hydroxyliques et méthinique, sont couplés et le demeurent même à faible concentration.

5. DÉSHYDRATATION DES ALCOOLS (XII, XIII, XIV). — La déshydratation des alcools en dérivés du cymantro (*b*) naphtalène ne s'observe pas par simple séjour en atmosphère anhydre, comme en série anthracénique [4], la liaison intramoléculaire les stabilise, cependant elle est obtenue aisément par action de $CuSO_4$ anhydre. L'ion métallique par coordination à l'oxygène fragilise la liaison C—OH et favorise la réaction d'élimination de l'hydroxyle sans induire comme le font les acides protoniques la polymérisation du diène anthracénique formé.

L'obtention d'un seul hydrocarbure (XV) par déshydratation des alcools (XII, XIII) confirme les structures admises en 3 pour les cyclanones isomères (IX, X).

Les dérivés (XV, XVI) sont des solides, stables à l'abri de la lumière et de l'oxygène et dont le système diénique central présente avec celui de l'anthracène des analogies chimiques.

(*) Séance du 7 octobre 1974.

(1) R. B. KING et A. EFRATY, *J. Organometal. Chem.*, 23, 1970, p. 527-533.

(2) S. G. COTTIS, H. FALCK et K. SCHLOGL, *Tetrahedron Letters*, 1965, p. 2857.

(3) M. LE PLOUZENNEC, *Problèmes de configuration en série du cymantrène* (*Thèse Docteur ès Sciences Physiques*, Rennes, 1971).

(4) G. DUPONT, V. GRIGNARD et R. LOCQUIN, *Traité de Chimie organique*, Masson, Paris, XVII (II), p. 1113.

Laboratoire de Chimie générale,
Faculté de Pharmacie,
rue du Professeur-Laguesse,
59045 *Lille-Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Les cations diazénium issus des diméthyl-1.1 et dibenzyl-1.1 (dinitro-2.4 phényl)-2 hydrazines. Stabilité et modes de réactions.* Note (*) de MM. **Georges Cauquis** et **Bernard Chabaud**, présentée par M. Louis Néel.

L'oxydation électrochimique de ces hydrazines dans l'acétonitrile fournit les cations diazénium correspondants. Ceux-ci sont caractérisés par leur condensation sur la triphénylphosphine. Seul, le cation diméthylé est assez stable pour que l'on puisse observer son addition sur les oléfines qui fait probablement intervenir l'entité dipolaire issue de sa déprotonation.

Poursuivant notre étude des cations diazénium $(XYN=NZ)^+$ issus de l'oxydation électrochimique des hydrazines correspondantes en milieu acétonitrile [(1), (2), (3), (4)], il nous a semblé intéressant d'envisager les cations porteurs de groupes attracteurs d'électron provenant de la diméthyl-1.1 (dinitro-2.4 phényl)-2 hydrazine **1** *a* et de la dibenzyl-1.1 (dinitro-2.4 phényl)-2 hydrazine **1** *b* (5). L'influence des groupes nitro pouvait en effet apporter quelques éclaircissements sur le mécanisme de condensation de ces cations diazénium sur les oléfines (4) ou encore conférer à ces cations des propriétés suffisamment acides pour que l'espèce intervenant dans leurs réactions soit en réalité leur base conjuguée, c'est-à-dire l'entité dipolaire résultant de la perte de l'un des protons méthyliques ou benzyliques.

1. L'oxydation de l'hydrazine diméthylée **1** *a* 10^{-3} M dans l'acétonitrile $LiClO_4$ 10^{-1} M se traduit à l'électrode tournante à disque de platine poli par une courbe voltampérométrique formée d'une seule vague biélectronique ($E_{1/2} = 0,81$ V *vs* Ag/Ag^+ 10^{-2} M). Après une oxydation au potentiel contrôlé de 1,2 V d'une durée approximative de 5 mn et qui consomme 2 F.mole^{-1}, une courbe voltampérométrique formée de deux vagues ($E_{1/2} = -0,83$ et 0,09 V) et un dosage acidimétrique à l'aide de diphénylguanidine mettent en évidence la présence d'un acide fort et d'un acide faible aux concentrations respectives de 1,00 et de 0,93.10^{-3} M. L'ensemble de ces résultats est en accord avec le bilan déjà observé à propos de l'oxydation d'autres hydrazines :

$$\underset{\mathbf{1}}{(RCH_2)_2NNHC_6H_3(NO_2)_2} \xrightarrow{-2e} \underset{\mathbf{2}}{[(RCH_2)_2NNC_6H_3(NO_2)_2]^+} + H^+$$

$$(a)\quad R = H; \qquad (b)\quad R = C_6H_5$$

mais le cation diazénium **2** *a* qui constitue l'acide faible est donc, dans le cas présent, relativement instable. Le fait est confirmé par l'absence de point isobestique dans l'évolution que subit le spectre d'absorption ultraviolette au cours de l'électrolyse et par le résultat d'une réduction à $-0,13$ V qui ne régénère qu'environ 85 % de l'hydrazine initiale. Ainsi qu'on pouvait le prévoir, la présence des groupes nitro déstabilise le cation diazénium.

Cependant, si l'hydrazine **1** *a* est oxydée en présence d'un équivalent d'acide perchlorique, le cation est stable. Pendant l'électrolyse, le spectre de l'hydrazine protonée est

alors remplacé par un maximum d'absorption bien défini (λ_{max} = 232 nm, log ε = 4,35) tandis qu'un point isobestique très net se forme à 260 nm. En outre, une réduction à 0,00 V régénère quantitativement l'hydrazine protonée.

La présence, dans la solution, du cation diazénium diméthylé **2** *a* est confirmée par exemple par sa condensation sur la triphénylphosphine ajoutée en quantité stœchiométrique *après* l'électrolyse. On isole (6) avec un rendement de 75 % le perchlorate du cation **3** *a*.

3 **4** **5**

Le cation **2** *a* présente une intéressante addition sur les oléfines. A l'inverse des cations précédemment examinés [(2), (4)], la réaction n'intéresse pas que le seul système diazénium puisque l'un des carbones méthyliques se retrouve inclus dans le cycle formé. C'est ainsi que le *cis* et le *trans* butène-2 ajoutés *après* l'électrolyse à la solution acide du cation fournissent avec des rendements élevés les pyrazolidines **4** tandis que le norbornène conduit à la pyrazolidine de configuration *exo* **5**. Ces additions semblent procéder par un mécanisme concerté puisque les adduits **4** ont conservé la stéréochimie des butènes correspondants. Il n'est pas impossible qu'elles fassent effectivement intervenir l'entité dipolaire déprotonée **6** *a* plus réactive que ne l'est le cation **2** *a* lui-même. Dans ce cas, ces réactions rentreraient dans le cadre des cycloadditions dipolaires 1-3 (7).

2 **2′** **6**

2. Le cation diazénium dibenzylé **2** *b* issu de l'hydrazine **1** *b* est beaucoup moins stable que son homologue diméthylé. L'oxydation de l'hydrazine **1** *b* se traduit dans les courbes voltampérométriques comme celle de **1** *a* ($E_{1/2}$ = 0,92 V) mais une électrolyse à potentiel contrôlé ne permet pas d'obtenir une solution du cation **2** *b*. Aucun point isobestique ne se forme dans l'évolution du spectre d'absorption et l'addition d'acide perchlorique à la solution d'hydrazine avant l'électrolyse ne semble qu'accélérer la disparition du cation. Après l'électrolyse, il est possible d'isoler du benzaldéhyde sous la forme de sa dinitrophénylhydrazone après addition de dinitrophénylhydrazine, à côté de goudrons non identifiables. Il est donc vraisemblable que l'instabilité du cation **2** *b* résulte principalement de l'hydrolyse par l'eau résiduelle du solvant de la forme tautomère **2′** qui est favorisée par rapport à **2** dans le cas du dérivé benzylé. Naturellement, l'acide introduit avant l'électrolyse catalyse cette hydrolyse.

En dépit de cette instabilité, la formation du cation **2** *b* au cours de l'électrolyse peut être démontrée en effectuant celle-ci *en présence* de triphénylphosphine. On isole alors avec un

rendement de l'ordre de 60 % le perchlorate du cation **3** *b*. En revanche, il n'a pas été possible d'obtenir les produits d'addition du cation **2** *b* sur les butènes-2 et le norbornène même si l'électrolyse est réalisée *en présence* de l'oléfine.

(*) Séance du 23 septembre 1974.

(1) G. Cauquis, B. Chabaud et M. Genies, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1973, p. 3482.

(2) G. Cauquis, B. Chabaud et M. Genies, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1973, p. 3487.

(3) G. Cauquis, B. Chabaud et M. Genies, *J. Electroanal. Chem.*, 40, 1972, App. 6.

(4) G. Cauquis, B. Chabaud et M. Genies, *Tetrahedron Letters*, 1974, p. 2389.

(5) Ces deux hydrazines ont été préparées selon M. J. S. Dewar et W. B. Jennings, *J. Am. Chem. Soc.*, 95, 1973, p. 1562.

(6) Tous les composés isolés dans ce travail étaient inconnus. Leur structure est proposée sur la base des résultats analytiques et spectroscopiques. En particulier, la stéréochimie des composés d'addition **4** et **5** a été établie à l'aide de la RMN à 250 MHz.

(7) R. Huisgen, R. Garashey et J. Sauer, dans *The Chemistry of Alkenes*, S. Patai éd., Interscience Publisher, New York, 1964, p. 812.

Laboratoire d'Électrochimie organique et analytique,
Département de Recherche fondamentale,
Centre d'Études nucléaires de Grenoble,
B. P. n° 85,
Centre de tri,
38041 *Grenoble-Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Influence du métal dans les réactifs d'Ivanov sur la réversibilité et la stéréochimie de la synthèse de β-hydroxyacides.* Note (*) de M. **Blagoy Blagoev**, M[lle] **Margarita Mladenova** et M. **Bogdan Kurtev**, présentée par M. Henri Normant.

On étudie l'influence du métal (zinc, magnésium, sodium, lithium) sur les réactifs d'Ivanov, comportant un ou deux différents métaux, dans la réaction avec le benzaldéhyde. Avec le dérivé disodique et di-lithien le processus est réversible. Pour tous les autres exemples, en utilisant aussi bien le procédé d'Ivanov que celui de Reformatsky, un contrôle cinétique est constaté. L'isomère *thréo* de l'hydroxyacide prédomine, sauf dans les cas où l'organométallique contient du zinc où la stéréochimie est inverse. Des essais comparatifs sont faits pour démontrer l'échange cationique dans les réactifs.

Dans quelques travaux précédents ([1]) nous avons étudié l'influence des différents facteurs sur le déroulement de la réaction de Reformatsky. On a démontré qu'elle comporte un stade aldolique qui peut être comparé avec les mêmes stades dans les réactions d'Ivanov et de Claisen. Sous contrôle thermodynamique l'isomère *thréo* prédomine et sa quantité relative augmente avec l'électropositivité du métal. Dans des conditions d'irréversibilité la stéréosélectivité est moins prononcée et pour le cas de l'α-bromophénylacétate de *tert*-butyle la formation de l'isomère *érythro* est favorisée.

Récemment Gaudemar et coll. ([2]) ont trouvé que les sels des acides α-bromés réagissent aussi avec des composés carbonylés en présence de zinc. Ils ont désigné cette interaction comme une réaction de Reformatsky conduisant directement aux acides β-hydroxylés (schéma 1 *a*). Nous avons étudié cette réaction sur les sels de l'acide α-bromophénylacétique et le benzaldéhyde en utilisant des métaux différents, parce que ce procédé est assez semblable et pourrait être directement juxtaposé à la réaction d'Ivanov (schéma 1 *b*).

(*a*) PhCHBrCOOM $\xrightarrow{Zn}$ Ph–CH(ZnBr)–COOM $\xrightarrow[(2)\,H^+]{(1)\,phCHO}$ Ph–CH(OH)–CH(Ph)–COOH (Reformatsky),

(*b*) $PhCH_2COOH$ $\xrightarrow{2RMgBr}$ Ph–CH(MgBr)–COOMgBr $\xrightarrow[(2)\,H^+]{(1)\,phCHO}$ Ph–CH(OH)–CH(Ph)–COOH (Ivanov).

Schéma 1

Les données des essais comparatifs sont présentées sur le tableau.

Conditions expérimentales. — Concentration 0,45 mol dans le tétrahydrofuranne, 2 h à 45° sous azote. Le rapport *e/t* est évalué par RMN en se référant aux protons phényliques.

Le schéma 1 *b* a été appliqué pour les essais 1, 2 et 5, la métallation dans les deux premiers cas étant effectuée au moyen du naphtalène-sodium ou du naphtalène-lithium respectivement ([3]). Dans l'essai 4 le sel bromomagnésien est métallé par le naphtalène-sodium,

TABLEAU

PhCH (X) COOM

Nº	X	M	Rendement de l'hydroxyacide (%)	*Érythro* (%)	*Thréo* (%)
1.	Na	Na	40	—	100
2.	Li	Li	55	15	85
3.	MgBr	Na	63	38	62
4.	Na	MgBr	21	40	60
5.	MgBr	MgBr	55	40	60
6.	MgBr	MgBr	26	36	64
7.	ZnBr	MgBr	47	59	41
8.	MgBr	ZnBr	38	58	42
9.	ZnBr	ZnBr	66	71	29

tandis que dans l'essai 3 on fait réagir le phénylacétate de sodium avec le bromure d'*iso*-propylmagnésium ([4]). L'obtention des dérivés métallés dans les cas 6 à 9 est présentée sur le schéma 2, la deuxième étape de la synthèse étant effectuée suivant la méthode classique de Reformatsky en un temps.

$$PhCHBrCOOH \xrightarrow[\text{(ou RMgBr)}]{BrZnCH_2COOEt} PhCHBrCOOZnBr\,(\text{ou MgBr})$$

$$\xrightarrow[\text{(ou Mg)}]{Zn} Ph-CH(ZnBr\,(\text{ou MgBr}))-COOZnBr\,(\text{ou MgBr})$$

$$\xrightarrow[(2)\ H^+]{(1)\ PhCHO} Ph-CH(OH)-CH(Ph)-COOH$$

Schéma 2

L'existence de réversibilité n'a été constatée que dans les essais 1 et 2. La préparation des dérivés di-métallés de l'hydroxy-acide *érythro* au moyen du naphtalène-sodium ou du naphtalène-lithium dans les conditions de la synthèse (*voir* tableau), provoque une isomérisation en l'isomère *thréo* à 100 et 40 % respectivement, accompagnée de quantités considérables de benzaldéhyde et d'acide phénylacétique. Il faut remarquer qu'il ne s'agit pas de contrôle thermodynamique en solution homogène, mais plutôt d'une transformation asymétrique de deuxième ordre, le produit étant un précipité.

Les résultats des essais 3 à 9 sont sous contrôle cinétique. Auparavant cela a été vérifié pour l'exemple 5 ([5]) et on a montré que si l'on utilise du zinc au lieu du magnésium, la réversibilité de la réaction de Reformatsky est amoindrie ([1]). Il s'en suit, que les essais 6 à 9 doivent être dans des conditions cinétiques, étant donné la tendance d'équilibration moins prononcée de la réaction d'Ivanov ([1]). Dans l'essai 3, nous avons traité le sel *thréo*-PhCH (OH) CH (Ph) COONa avec un équivalent d'*iso*-PrMgBr sans constater d'isomérisation ou de dégradation rétroaldolique.

L'irréversibilité dans l'essai 4 a été mise en évidence en faisant réagir le sel bromo-magnésien de l'hydroxyacide *érythro* avec un équivalent de naphtalène-sodium. L'isomère *érythro* est récupéré inchangé. Dans ce cas, à notre avis, il faut admettre un échange cationique *intramoléculaire* au cours de la métallation du groupe hydroxyle conduisant à l'exemple précédent. Comme nous l'avons signalé plus haut, le dérivé di-sodique de l'acide *érythro* s'isomérise spontanément avec un degré de décomposition considérable, tandis

qu'ici la différence n'est que dans le groupe COOMgBr, qui, comparé au groupe COONa, n'empêcherait pas ou même favoriserait le processus rétroaldolique (schéma 3). Du même essai effectué avec un excès de naphtalène-sodium ne résulte qu'une isomérisation à 10 %, ce qui signifie qu'un échange cationique *intermoléculaire* est à négliger (*voir* plus bas).

$$\mathrm{Ph{-}CH(O{-}M^2){-}CH(Ph){-}COOM^1} \rightleftarrows \mathrm{PhCHO} + \mathrm{CH(M^2)(Ph){-}COOM^1}$$

Schéma 3

Les données du tableau montrent que la stéréochimie n'est pas influencée, d'une façon mesurable, par l'histoire de la préparation du réactif de l'acide phénylacétique initial. La similitude du rapport des diastéréoisomères des essais 7 et 8 peut être interprétée par la présence dans les deux cas de réactifs identiques, $\mathrm{PhCH{=}C(OMgBr)(OZnBr)}$, et qu'une participation appréciable dans la réaction des formes C-métallées, $\mathrm{PhCH(ZnBr){-}COOMgBr}$ et $\mathrm{PhCH(MgBr){-}COOZnBr}$ est à rejeter. Une autre possibilité d'explication, en l'occurence moins probable, pourrait être la formation de mélanges identiques des deux formes

$$\mathrm{PhCH(ZnBr){-}COOZnBr} + \mathrm{PhCH(MgBr){-}COOMgBr}$$

ou bien

$$\mathrm{PhCH{=}C(OZnBr)(OZnBr)} + \mathrm{PhCH{=}C(OMgBr)(OMgBr)},$$

obtenues par échange cationique, qui réagissent par la suite séparément avec le benzaldéhyde.

Une nette différence est manifestée entre l'influence combinée du zinc-magnésium et celle du magnésium-sodium. Les essais 3 à 6 donnent le même rapport stéréochimique, ce qui veut dire que l'introduction du sodium par n'importe quel mode opératoire, en présence simultanée de magnésium, ne joue aucun rôle. Cela signifie que la structure des réactifs, ou tout au moins la partie responsable pour le résultat stéréochimique, doit rester la même. Une telle structure pourrait avoir la forme d'énolate, $\mathrm{PhCH{=}C(ONa)(OMgBr)}$, ou bien $\mathrm{PhCH(MgBr){-}COONa}$, cette dernière obtenue aussi dans les conditions de l'essai 4 par un échange cationique rapide, qui pourtant ne conduit pas jusqu'aux formes di-magnésiens et di-sodiques qui se seraient manifestés par une augmentation de l'isomère *thréo*.

L'impossibilité d'obtenir dans nos conditions les réactifs disodiques et di-magnésiens au moyen d'échange cationique *intermoléculaire*, observé par Gaudemar et coll. ([3]),

a été montré aussi par les essais suivants : 1° Si l'on ajoute un équivalent de naphtalène-sodium à un réactif d'Ivanov (préparé à partir de l'acide phénylacétique avec l'*iso*-PrMgBr), une décoloration rapide est observée et après addition du benzaldéhyde le rapport *érythro/thréo* de l'hydroxyacide obtenu ne change pas 40/60. 2° En utilisant deux équivalents de naphtalène-sodium la coloration persiste plus de 2 h, après quoi l'introduction du benzaldéhyde mène à la même proportion des isomères. 3° Le réactif di-sodique (acide phénylacétique +2 équivalents de naphtalène-sodium) mis en présence d'un ou de deux équivalents d'*iso*-PrMgBr pendant 1 h donne ensuite l'hydroxyacide, le rapport *érythro/thréo* étant toujours 40/60.

Nos résultats concernant l'influence combinée du zinc-magnésium ainsi que du magnésium-sodium sur la stéréochimie de la réaction montrent que l'échange cationique *intramoléculaire* s'effectue rapidement, tandis que l'échange cationique *intermoléculaire* est dans un certain degré embarrassé. Par conséquent, les formes énolates,

$PhCH{=}C\begin{smallmatrix}\diagup OZnBr\\ \diagdown OMgBr\end{smallmatrix}$ et $PhCH{=}C\begin{smallmatrix}\diagup ONa\\ \diagdown OMgBr\end{smallmatrix}$, semblent assez probables, mais il est difficile de rejeter catégoriquement certaines des autres structures discutées ci-dessus.

Les influences très différentes du zinc et du magnésium sur la stéréochimie de la réaction sont à noter. L'important, en l'occurrence, n'est pas la stéréosélectivité différente, légèrement supérieure avec le zinc, mais le changement de l'isomère prépondérant sous contrôle cinétique. Il est évident que l'interprétation de la stéréochimie de la réaction d'Ivanov, proposée par Zimmerman [6] et largement citée et utilisée malgré le désaccord avec les données expérimentales signalé par plusieurs auteurs, est encore une fois inapplicable. L'information disponible sur ce sujet nous semble encore insuffisante pour soulever une autre conception valable.

Le fait que les propriétés des dérivés di-métalliques de l'acide phénylacétique ne dépendent pas de l'histoire de leur préparation pose la question terminologique : qu'est ce qu'un « réactif d'Ivanov » ? Dans les réactions du même type — Claisen, Perkin, Reformatsky — se forment des carbanions ambidents monovalents *à une charge* électronique, tandis que les réactifs d'Ivanov représentent des carbanions ambidents monovalents *à deux charges*, dérivés des acides carboxyliques. De ce point de vue, le réactif $PhCH{=}C\begin{smallmatrix}\diagup ONa\\ \diagdown NHNa\end{smallmatrix}$ obtenu par Hauser et coll. [7] est assez semblable. On peut en conclure, que la modification de la réaction de Reformatsky trouvée par Gaudemar et utilisée par nous ci-dessus, comporte dans son mécanisme la formation des réactifs d'Ivanov-magnésien et zincique.

(*) Séance du 16 septembre 1974.

[1] M. Mladenova, B. Blagoev et B. Kurtev, *Comptes rendus*, 273, série, C, 1971, p. 766; M. Mladenova, B. Blagoev et B. Kurtev, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1974, p. 1464,.

[2] M. Bellassoued, R. Couffignal et M. Gaudemar, *J. Organometall. Chem.*, 61, 1973, p. 9.

[3] H. Normant et B. Angelo, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 354; 1961, p. 1988; 1962, p. 810.

[4] D. Ivanoff et A. Spassoff, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 49, 1931, p. 377.

[5] B. Blagoev, *Commun. Dept. Chem. Bulg. Acad. Sc.*, 3, 1970, p. 23; *C. A.*, 74, 1971, 12353 h.

[6] H. E. Zimmerman et M. Traxler, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 1920.

[7] D. M. von Schriltz, E. M. Kaiser et C. R. Hauser, *J. Org. Chem.*, 32, 1967, p. 2610.

Institut de Chimie organique,
Académie bulgare des Sciences,
Sofia 13, *Bulgarie.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude de l'action d'organométalliques phényliques et vinyliques* (M = Mg, Li) *sur les aldimines* α, β-*éthyléniques.* Note (*) de MM. **Boun Pong Keuk**, **Bernard Mauzé** et Mme **Léone Miginiac**, présentée par M. Henri Normant.

Les magnésiens et lithiens de types phénylique et vinylique agissent, dans des conditions expérimentales ordinaires, sur les aldimines α, β-éthyléniques; les caractères généraux de cette réaction sont déterminés.

INTRODUCTION. — Nous avons récemment montré [(1), (2), (3)] que les organométalliques saturés (M = Mg, Li) et allyliques (M = Zn, Mg, Li) étaient susceptibles d'agir sur les aldimines α, β-éthyléniques telles que

1 $H_3C-CH=CH-CH=N-CH(CH_3)_2$, **2** $C_6H_5-CH=CH-CH=N-CH_3$,
3 $C_6H_5-CH=CH-CH=N-CH(CH_3)_2$, **4** $C_6H_5-CH=CH-CH=N-C(CH_3)_3$,

et nous avons déterminé les conditions d'obtention des produits d'addition 1,2 et 1,4 :

$$R-M+R'-\overset{4}{C}H=\overset{3}{C}H-\overset{2}{C}H=\overset{1}{N}-R''$$

$$\longrightarrow \begin{cases} 1,2 \; R'-CH=CH-CH(R)-N(M)-R'' \\ 1,4 \; R'-CH(R)-CH=CH-N(M)-R'' \end{cases}$$

$$\xrightarrow{H_2O} \begin{cases} R'-CH=CH-CH(R)-NH-R'' \text{ amine} \\ R'-CH(R)-CH_2-CH=N-R'' \text{ aldimine} \end{cases}$$

Afin de compléter cette étude, nous avons étudié l'action sur les aldimines **1**, **2**, **3** et **4**, des organométalliques suivants :

C_6H_5-MgBr (4), $CH_3-CH=CH-MgBr$ [(6), (7)],
$CH_2=C(CH_3)-MgBr$ [(6), (7)];
C_6H_5-Li (5), $CH_3-CH=CH-Li$ [(8), (9), (10)],
$CH_2=C(CH_3)-Li$ [(8), (9), (10)].

Rappelons que de tels organométalliques agissent avec des rendement satisfaisants sur les aldimines simples de type $C_6H_5-CH=N-R$ (R = alcoyle, aryle) [(11), (12)]; lorsque l'aldimine est énolisable, les rendements sont plus élevés avec les lithiens qu'avec les magnésiens (11).

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX. — Les résultats obtenus dans cette étude sont rassemblés dans les tableaux I, II et III.

EXAMEN DES RÉSULTATS. — 1° Les rendements sont moyens, cependant ils sont plus élevés avec le lithien qu'avec le magnésien correspondant, que l'aldimine soit énolisable ou non énolisable; ils sont aussi un peu plus élevés avec $CH_2=C(CH_3)-M$ qu'avec $CH_3-CH=CH-M$: un tel fait a déjà été remarqué lors de l'action des lithiens vinyliques sur les aldimines simples (11), l'auteur justifiant ce résultat par un caractère ionique plus élevé, donc une meilleure réactivité, pour $CH_2=C(CH_3)-Li$ que pour $CH_3-CH=CH-Li$. On peut aussi expliquer ces résultats par une tendance à la polymérisation des produits formés, moins accentuée avec le premier qu'avec le second.

TABLEAU I

Aldimines		C_6H_5—MgBr, éther			C_6H_5—Li, éther		
		Rdt global (%)	1,4 (%)	1,2 (%)	Rdt global (%)	1,4 (%)	1,2 (%)
$CH_3-CH=CH-CH=N-CH(CH_3)_2$	**1**........	11	100	0	48	95	5
$C_6H_5-CH=CH-CH=N-CH_3$	**2**........	14	100	0	20	0	100
$C_6H_5-CH=CH-CH=N-CH(CH_3)_2$	**3**........	16	100	0	17	0	100
$C_6H_5-CH=CH-CH=N-C(CH_3)_3$	**4**........	10	100	0	14	65	35

N. B. — Le réactif et le substrat sont généralement restés en contact, à température ambiante, pendant 24 h. Un temps de contact plus long ou un chauffage du milieu réactionnel à reflux du solvant pendant 1 h augmente surtout la quantité de résidus. De plus, la présence quasi-inévitable de biphényle, gêne beaucoup l'extraction et la purification, d'où les faibles rendements; diverses méthodes d'isolement des produits ont été essayées, mais elles n'ont conduit à aucune amélioration.

TABLEAU II

Aldimines		$CH_3-CH=CH-MgBr$ THF			$CH_3CH=CH-Li$ Éther		
		Rdt global (%)	1,4 (%)	1,2 (%)	Rdt global (%)	1,4 (%)	1,2 (%)
$CH_3-CH=CH-CH=N-CH(CH_3)_2$	**1**.........	12	100	0	39	63	37
$C_6H_5-CH=CH-CH=N-CH_3$	**2**.........	11	100	0	28	0	100
$C_6H_5-CH=CH-CH=N-CH(CH_3)_2$	**3**.........	26	100	0	30	48	52
$C_6H_5-CH=CH-CH=N-C(CH_3)_3$	**4**.........	18	100	0	28	89	11

TABLEAU III

Aldimines		$CH_3-C(MgBr)=CH_2$ THF			$CH_3-C(Li)=CH_2$ Éther		
		Rdt global (%)	1,4 (%)	1,2 (%)	Rdt global (%)	1,4 (%)	1,2 (%)
$CH_3-CH=CH-CH=N-CH(CH_3)_2$	**1**.........	11	100	0	47	42	58
$C_6H_5-CH=CH-CH=N-CH_3$	**2**.........	29	100	0	41	0	100
$C_6H_5-CH=CH-CH=N-CH(CH_3)_2$	**3**.........	46	100	0	30	0	100
$C_6H_5-CH=CH-CH=N-C(CH_3)_3$	**4**.........	18	100	0	26	0	100

N. B. — En série vinylique, le réactif et le substrat sont généralement restés en contact, à température ambiante, pendant 16 h. Un temps de contact plus long ou un chauffage du milieu réactionnel à reflux du solvant pendant 1 h augmente parfois le rendement de 5 à 10 %, mais assez souvent augmente nettement la quantité de résidus.

2° Dans tous les cas étudiés, les magnésiens conduisent exclusivement au produit d'addition 1.4. Notons que nous n'avons jamais observé, au cours des expériences en série cinnamylique, la formation du produit d'addition 1,6 qui résulterait d'une participation du cycle aromatique à l'addition conjuguée. Les lithiens conduisent assez souvent, de façon prépondérante sinon exclusive, à l'amine secondaire résultant d'une addition 1,2. Ces faits sont en accord avec les observations déjà faites lors de l'action d'organométalliques sur des composés α, β-éthyléniques : en règle générale, pour un groupement R donné, plus le caractère électropositif du métal M est important, plus l'organométallique R – M est réactif grâce à son caractère ionique prononcé et plus l'addition 1,2 à un composé α, β-éthylénique est favorisée [(1), (13) à (16)].

3° Avec les aldimines **2**, **3**, **4** et les lithiens C_6H_5-Li et $CH_3-CH=CH-Li$, l'addition 1,4 est d'autant plus importante que l'encombrement stérique autour de l'atome d'azote est grand, ce qui se justifie aisément. Par contre, $CH_2=C(CH_3)-Li$ conduit toujours au seul produit d'addition 1,2; ce résultat nous paraît difficile à expliquer : en effet, on pourrait invoquer comme (11) un caractère ionique plus élevé pour ce dernier que pour $CH_3-CH=CH-Li$, d'où une addition 1,2 nettement favorisée, mais la structure du premier semble plus encombrée que celle du second, ce qui au contraire devrait favoriser l'addition 1,4, comme on l'observe d'ailleurs lors de l'action des magnésiens vinyliques sur les composés carbonylés α, β-éthyléniques (17).

4° Avec les lithiens, l'aldimine purement aliphatique **1** conduit à une quantité notable de produit d'addition 1,4, ce qui la différencie nettement des aldimines cinnamyliques, notamment de **3** pour laquelle l'encombrement sur l'atome d'azote est pourtant identique. On peut invoquer l'atténuation de la valeur de la charge positive δ^+ sur le carbone n° 4 par délocalisation dans le cycle aromatique; en outre, le caractère nucléophile de l'atome d'azote, plus prononcé chez les aldimines purement aliphatiques que chez les aldimines mixtes (19), contribue sans doute aussi à augmenter la charge δ^+ sur ce même carbone pour l'aldimine aliphatique, lors de la formation du complexe

$$R'-CH=CH-CH=\underset{\displaystyle R''}{\underset{|}{N}}| \longrightarrow M^{\delta'+} \cdots R^{\delta'-} .$$

5° Enfin, de même que les magnésiens (18) et les lithiens (11) acétyléniques n'agissent pas sur les aldimines simples, nous avons de même constaté que $C_4H_9-C\equiv C-M$ (M = Mg, Li) n'agit pas sur les aldimines α, β-éthyléniques **1**, **2**, **3** et **4**.

Conclusion générale. — Les magnésiens et lithiens phényliques et vinyliques agissent sur les aldimines α, β-éthyléniques, la réactivité augmentant avec le caractère électropositif du métal. Les magnésiens conduisent exclusivement au produit d'addition 1,4 tandis que les lithiens permettent d'obtenir de façon prépondérante le produit d'addition 1,2, surtout lorsque l'aldimine est de type cinnamylique, avec un encombrement stérique peu important sur l'atome d'azote.

Remarque. — La structure des composés est en accord avec leurs constantes physiques, analyse élémentaire, spectres infrarouge et de RMN.

(*) Séance du 14 octobre 1974.

(1) B. MAUZÉ et L. MIGINIAC, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1973, p. 1078.
(2) B. MAUZÉ et L. MIGINIAC, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1973, p. 1082.
(3) B. MAUZÉ et L. MIGINIAC, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1973, p. 1838.
(4) M. S. KHARASCH et O. REINMUTH, GRIGNARD *Reactions of nonmetallic Substances*, Prentice Hall Inc., New York. 1954.
(5) H. GILMAN, *Organic Reactions*, J. Wiley and Sons Inc., London, 1954, VIII, p. 286.
(6) H. NORMANT, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1510.
(7) H. NORMANT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1957, p. 728.
(8) E. A. BRAUDE et J. A. COLES, *J. Chem. Soc.*, 1951, p. 2078.
(9) F. G. BORDWELL et P. S. LANDIS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 1593.
(10) D. B. DENNEY et W. R. DAVIS, *J. Organometal. Chem.*, 24, 1970, p. 537.
(11) J. HUET, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 952 et 960.
(12) J. FICINI et H. NORMANT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1957, p. 1454.
(13) H. GILMAN et R. KIRBY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 1941, p. 2046.
(14) R. E. LUTZ et J. WEISS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 1814.
(15) W. I. O'SULLIVAN et C. R. HAUSER, *J. Org. Chem.*, 26, 1961, p. 2306.
(16) J. M. LEFOUR, C. MINOT, NGUYEN TRONG ANH et G. SOUSSAN, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1310.
(17) N. BOCCARA et P. MAITTE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 1448.
(18) K. N. CAMPBELL et B. K. CAMPBELL, *J. Amer. Chem. Soc.* 70, 1948. p. 3868.
(19) B. MAUZÉ, M. L. MARTIN et L. MIGINIAC. *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 2481.

Laboratoire de Synthèse organique,
Groupe de Recherches de Chimie organique,
Université de Poitiers,
40, *avenue du Recteur-Pineau,*
84022 *Poitiers.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'action des hydroperoxydes organiques sur les dérivés du molybdène. Espèces* Mo (V) *caractérisées par la résonance paramagnétique électronique* (1). Note (*) de MM. **Jacques Kaloustian, David Benlian, Louis Lena** et **Jacques Metzger**, présentée par M. Henri Normant.

La résonance paramagnétique électronique a permis de mettre en évidence l'oxydation du Mo (V) en Mo (VI), ainsi que la réduction du Mo (VI) en Mo (V) lorsqu'il est stabilisé par le diméthylformamide, lors de l'action des hydroperoxydes organiques sur les dérivés du molybdène.

Les dérivés du molybdène interviennent au cours des réactions d'époxydation des oléfines par les hydroperoxydes organiques. Différents intermédiaires comme l'acide molybdique, l'acide permolybdique et les molybdates sont cités (2).

En solution, le molybdène (V) présente une raie centrale intense due au spin électronique 1/2 du Mo (V) et six autres raies de faible intensité correspondant au couplage hyperfin du spin nucléaire 5/2 dans ^{95}Mo et ^{97}Mo (a_N = 50 Gs). Ces deux isotopes représentent 25 % de la composition isotopique du molybdène naturel (3).

Oxydation de Mo (V) en Mo (VI). — $MoCl_5$ dissous dans le *t*-butanol présente le spectre caractéristique de Mo (V) à $g = 1{,}9501$ (*fig.*).

L'addition de *t*-C_4H_9OOH à cette solution provoque la diminution progressive de ce signal. Une atténuation plus faible permet d'observer à $g = 2{,}014$ un signal caractéristique de *t*-$C_4H_9OO^{\cdot}$ identique à celui observé par irradiation de solution de *t*-C_4H_9OOH à $g = 2{,}014$ g [(4)-(5)]. Nous attribuons la diminution rapide du signal de *t*-$C_4H_9OO^{\cdot}$ à la présence de HCl libre dans le milieu.

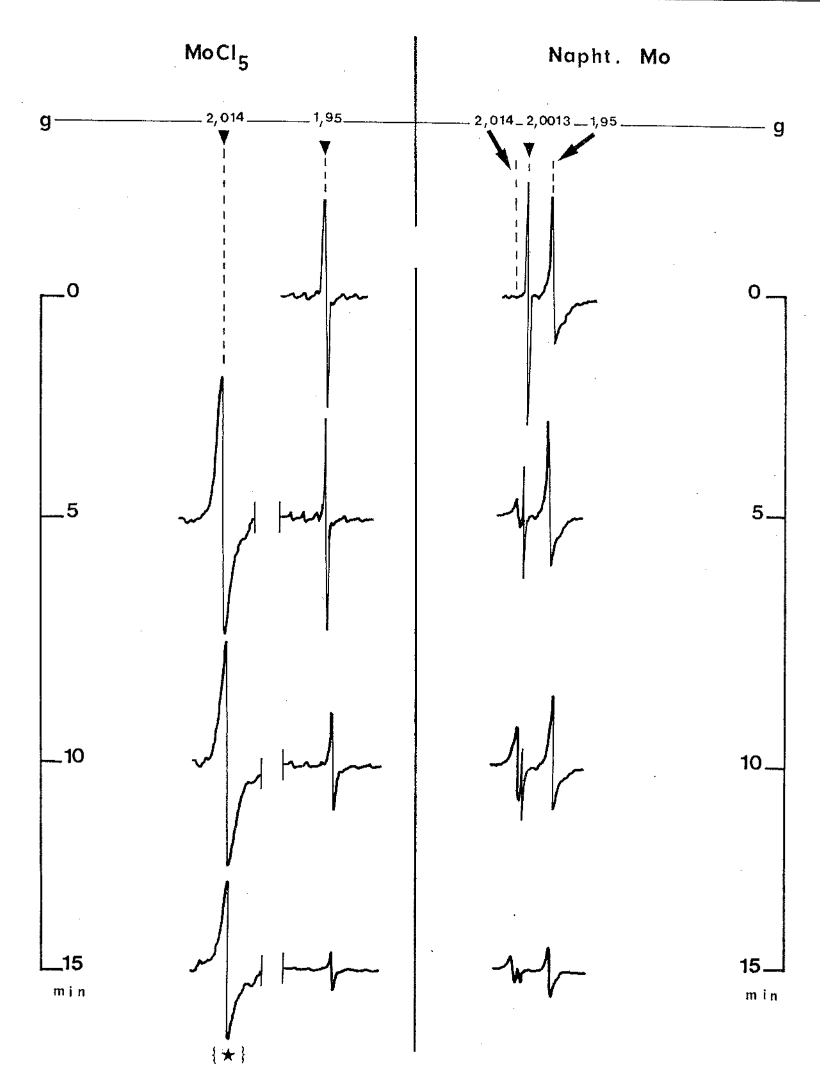
La même opération appliquée à une solution de naphténate de molybdène, préparée suivant un brevet Halcon (6), permet d'observer le même spectre pour Mo (V), élargi du fait de l'encombrement moléculaire et de l'anisotropie de mouvements aléatoires en solution plus importantes pour ces espèces que pour l'halogénure. On note les mêmes apparitions et décroissances de signaux attribués à *t*-$C_4H_9OO^{\cdot}$, la disparition de ce dernier étant plus lente en raison de l'acidité moindre du milieu. Cette évolution peut être suivie sur la figure.

En outre, nous attribuons à un radical libre localisé sur les molécules de ligand naphténate (fractions insaturées) un signal très fin relevé à $g = 2{,}0013$.

Réduction du Mo (VI) en Mo (V). — Nous avons remarqué qu'avec les solvants à faible constante diélectrique (< 10) l'acide molybdique $H_2MoO_4.H_2O$ précipite dès l'addition de l'hydroperoxyde sur la solution de MoO_2 $(acac)_2$.

Dans le cas de solvants chlorés ($CHCl_3$ ou CH_2Cl_2) l'acide molybdique se dégrade en bleus de molybdène avec dégagement d'oxygène provenant de la recombinaison des radicaux peroxy, selon le modèle (7) :

$$2\,RO_2^{\cdot} \rightleftarrows RO_4R \begin{cases} \nearrow RO_2R + O_2 \\ \searrow 2\,RO^{\cdot} + O_2 \end{cases}$$



Évolution au cours du temps des spectres de résonance paramagnétique électronique des espèces Mo (V) après addition d'hydroperoxyde de tertio-butyle [(★) atténuation divisée par 10].

Dans le *t*-butanol (constante diélectrique = 11), on n'observe pas de Mo (V) (qui n'est pas stabilisé), mais par contre le radical peroxy.

Pour les solvants à constantes diélectriques élevées (30 à 36) on décèle des quantités plus ou moins importantes de Mo (V) alors qu'il n'y a aucun précipité d'acide molybdique et pratiquement pas de radicaux peroxy.

Le diméthylformamide, par exemple, permet d'observer directement le signal de Mo (V) par addition de t-C_4H_9OOH sur Mo O_2 (acac)$_2$.

Lorsqu'on ajoute ensuite, à cette solution, le piège à radicaux *t*-butylnitroso, en prenant les précautions habituelles (obscurité, température = 18°C) pour éviter toute formation

de nitroxyde par photolyse ou thermolyse [(8)-(9)], le spectre est constitué par le triplet ($g = 2{,}006$; $a_N = 11{,}5$ Gs) attribuable au radical (A), provenant de la réaction

$$(CH_3)_2N-\underset{\underset{O}{\|}}{C^{\bullet}} + t\text{-BuNO} \rightarrow (CH_3)_2N-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\underset{\underset{O}{|}}{N}-t\,Bu$$

(B) (A)

Le radical (B) constituant la dernière étape de la dégradation de $RO_2^{\bullet}$ et de Mo (V) dont on ne détecte pas les signaux dans ce solvant particulier.

Dans cette dernière série d'expériences, on n'observe aucun dégagement gazeux, ce qui, à la différence du cas de la solution chloroformique, indique l'absence de recombinaison entre deux radicaux $t\text{-}C_4H_9OO^{\bullet}$.

En conclusion : Nous démontrons la possibilité d'existence des espèces intermédiaires Mo (V) dans les conditions de la réaction d'époxydation des oléfines et l'influence du solvant sur l'étape d'interaction hydroperoxyde-molybdène.

(*) Séance du 21 octobre 1974.

(1) Ce travail fait partie de la *Thèse de Doctorat ès-Sciences Physiques* de J. Kaloustian (28 juin 1974, n° d'ordre au C. N. R. S. 10.044).

(2) J. Kaloustian, L. Lena et J. Metzger, *Tetrahedron Letters* (à paraître).
(3) N. S. Garifianov, N. S. Kuceriavenko et V. N. Fedotov, *Dokl. Akad. Nauk.*, 150, [4], 1963, p. 802.
(4) S. Weiner et G. S. Hammond, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, [8], 1969, p. 2182.
(5) K. U. Ingold et J. R. Morton, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 3400.
(6) Halcon Int. Inc., Brevet français, 1966, n° 1.460.583.
(7) P. D. Bartlett et G. Guaraldi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, [18], 1967, p. 4799.
(8) J. G. Calvert et J. N. Pitts, *Photochemistry*, John Wiley and Sons, 1966, p. 476.
(9) A. Mackor, T. A. J. W. Wajer, T. J. de Boer et J. D. W. van Voorst, *Tetrahedron Letters*, 1966, p. 2115.

J. K. :
Laboratoire de Chimie analytique et Hydrologie,
Faculté de Pharmacie
(Université d'Aix-Marseille II),
27, boulevard Jean-Moulin,
13385 *Marseille-Cedex* 4;

D. B. :
Laboratoire de Chimie de Coordination
(Université de Provence),
rue Henri-Poincaré,
13397 *Marseille-Cedex* 4;

L. L. et J. M. :
Institut de Pétroléochimie
et de Synthèse organique industrielle
(Université d'Aix-Marseille III),
rue Henri-Poincaré,
13397 *Marseille-Cedex* 4.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Essai de synthèse de silaoxacycloalcanes monomères.* Note (*) de MM. **Robert J.-P. Corriu** et **Félix Larcher**, transmise par M. Max Mousseron.

Une nouvelle méthode de synthèse de cycles siladioxygènes est proposée. Cependant les molécules obtenues sont dimères, sauf dans le cas de produits encombrés.

La synthèse d'hétérocycles du type $\geq Si(O)_2$ (siladioxacycloalcanes) conduit le plus souvent à des dimères, tétramères, voire octamères [(1), (2), (3)].

Une méthode générale de substitutions de la liaison Si–H par les alcools, catalysée par $(PPh_3)_3$ RhCl (4), nous a permis d'obtenir des cycles monooxygénés monomères (5) :

$$R_2SiH_2 + CH_2{=}CH-(CH_2)_n-OH \xrightarrow[\text{[Rh]}]{} R_2Si\langle O, (CH_2)_n \rangle + H_2$$

Tableau I

Silane	Diol	Masse du monomère	Masse trouvée	T° Fusion
Ph_2SiH_2	$CH_3CH(OH)-CH(OH)CH_3$	270	540	142-3° (*)
Ph_2SiH_2	$(CH_3)_2C(OH)-C(OH)(CH_3)_2$	298.5	298 (A)	80°
Ph_2SiH_2	pyrocatéchol (o-dihydroxybenzène)	290.4	480	160°
Ph_2SiH_2	cyclohexane-1,2-diol	296.5	593	225°
Ph_2SiH_2	cyclohexane-1,2-diol	296.5	593	189°
I.Np Ph SiH_2	$CH_3CH(OH)-CH(OH)CH_3$	320	640	203°
$(1\text{-}Np)_2SiH_2$	$CH_3CH(OH)-CH(OH)CH_3$	370	370 (B)	234°
Ph. Fc SiH_2	$CH_3CH(OH)-CH(OH)CH_3$	419	838	(**)

(*) T°_{eb} sous 4 mm (154°C).
(**) Fc = ferrocenyl. Produit obtenu pâteux.

Il nous a donc semblé intéressant d'appliquer cette méthode à la condensation d'un dihydrogénosilane sur les diols, pour essayer d'obtenir des cycles siladioxygénés monomères. Toutefois, les cycles obtenus sont dimères pour la plupart (tableau I).

Les expériences ont été menées avec des diols α.

Des essais avec 1 — Np SiH_3 et Ph Si H_3 n'ont pas abouti à des résultats exploitables.

Nous avons étudié l'ouverture par différents agents sur le cycle (tableau II). Mais le cycle dimère à dix chaînons est peu tendu et, de ce fait, s'est montré relativement peu réactif.

TABLEAU II

Agent d'ouverture	Condition	Produits obtenus
CH_3MgBr	T° ambiante	O
CH_3MgI	T° ambiante	O
$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}MgBr$	0°C	O
$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}MgBr$	T° ambiante	$Ph_2Si(CH_2{-}CH{=}CH_2)(O{-}CH(CH_3){-}CH(CH_3){-}OH)$
HCl (aq.) (gaz)	dans Et_2O	O
HCl	dans Me OH	O
MeO^-	dans Me OH	$Ph_2Si(OMe)_2$
$AlLiH_4$	dans Et_2O	Ph_2SiH_2

Il est intéressant de noter que seuls les produits encombrés soit au niveau du silicium (B — tableau I), soit au niveau du diol (A — tableau I), conduisent au cycle monomère. Par ailleurs, d'une manière générale, les produits obtenus sont dimères quelle que soit la méthode de synthèse. On peut donc penser que la dimérisation est un processus intervenant au niveau des produits de la réaction, comme cela a déjà été observé avec les stannaoxacycloalcanes ([6]). Un mécanisme de dimérisation analogue peut être proposé; il explique pourquoi les cycles encombrés au niveau du silicium, ou du diol, ne se dimérisent pas.

(*) Séance du 23 septembre 1974.

(1) R. M. KRIEBLE et C. A. BURKHARD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 1947, p. 2689.

(2) R. CALAS et C. NICOU, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1011.

(3) M. G. VORONKOV, V. P. DAVYDOVA et B. N. DOLGOV, *Izvest. Akad. Nauk. S. S. S. R.: Otdel. Khim. Nauk*, 1958, p. 698-701; *C. A.*, 52, 1958, 19912 h.

(4) R. J. P. CORRIU et J. J. E. MOREAU, *J. C. S. Chem. Comm.*, 38, 1973.

(5) R. J. P. CORRIU, A. KPOTON et J. J. E. MOREAU, Résultats non publiés.

(6) J. C. POMMIER, *Thèse*, Bordeaux, 1966.

Laboratoire des Organométalliques
associé au C. N. R. S. n° 82,
Université des Sciences et Techniques
du Languedoc,
34060 *Montpellier-Cedex.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

ÉLECTROCHIMIE. — *Influence des bornes du domaine de polarisation, sur les courbes capacité différentielle-potentiel d'une électrode d'or monocristalline* (111), *au contact de solutions aqueuses de fluorure de sodium.* Note (*) de M. **Jean Lecoeur** et Mlle **Antoinette Hamelin**, présentée par M. Georges Champetier.

Le comportement d'électrodes d'or monocristallines d'orientation (111) au contact de solutions aqueuses de fluorure de sodium, par des mesures de capacité différentielle en fonction du potentiel C (E), est étudié. On montre l'influence des conditions expérimentales et en particulier du domaine de polarisation, sur l'aspect des courbes C (E). Le potentiel du minimum de capacité, voisin du potentiel de charge nulle, est situé à (+ 0,33 ± 0,02) V/(e.c.s).

Dans une publication précédente ([1]), nous avons mis en évidence l'influence de l'orientation cristallographique d'une électrode, sur la structure de la couche double électrochimique à l'interface or monocristallin-solutions aqueuses de fluorure de sodium. Les courbes capacité différentielle-potentiel C (E), obtenues en régime potentiodynamique ([2]), pour des électrodes d'orientation (111), (100) et (110), faisaient apparaître une anisotropie notable des propriétés électrochimiques. Le potentiel du minimum de capacité, indiquant le voisinage du potentiel de charge nulle (p. c. n.) ([3]), variait suivant l'orientation cristallographique ([4]), de plus on notait le comportement particulier des électrodes d'orientation (111). L'aspect des courbes C (E) du plan (111) différait en effet, aussi bien de celui observé sur les plans (110) et (100) de l'or que de celui obtenu pour le plan (111) de l'argent ([5]).

L'étude est donc reprise sur monocristaux d'orientation (111) afin de définir l'origine des particularités de ce plan. La méthode de mesure et la technique d'élaboration des électrodes restent celles de l'étude précédente [([6]), ([1])], mais les conditions expérimentales sont notablement modifiées afin d'apprécier leur influence sur les mesures de capacité différentielle-potentiel. Après le recuit sous vide primaire et la mise en place du joint d'étanchéité (résine CAF-4), les électrodes étaient précédemment soumises à un certain nombre d'oxydations et de réductions dans le domaine de polarisation (−0,8; +1) V/(e. c. s.). Ces oxydations successives avaient pour but de nettoyer la surface et de limiter sa contamination afin d'obtenir des mesures reproductibles [([7]), ([6]), ([1])]. Dans les nouvelles conditions expérimentales on fait précéder les cycles de polarisation, d'un polissage électrolytique de l'électrode de 5 s et d'un rinçage avec de l'eau très pure [procédé « Millipore » ([8])]. On observe alors la courbe C (E), (*a*) (*fig.* 1), le domaine de polarisation restant celui précédemment utilisé. Les valeurs de capacité sont plus élevées que celles que nous avons publiées en 1971, le potentiel du minimum est plus anodique : (+0,33±0,02) V/(e. c. s.).

Si l'on attribue cette modification à un nettoyage plus efficace de la surface, dû au polissage électrochimique, il n'apparaît plus nécessaire d'effectuer des cycles d'oxydation-réduction. L'observation du courant continu I (E) traversant l'interphase ne révélant qu'un très faible courant anodique dans l'intervalle (−0,8; +0,6) V/(e. c. s.) (*fig.* 1), nous avons donc fixé la borne anodique à +0,6 V/(e. c. s.). La courbe (*b*) montre le compor-

tement du plan (111) de l'or dans ces conditions. Le potentiel du minimum reste le même, tandis que l'aspect de la courbe est devenu semblable à celui observé pour les orientations (110) et (100) de l'or ou (111) de l'argent ([5]). En effet le palier situé précédemment vers −0,3 V/(e. c. s.) n'apparaît plus.

Les oxydations successives n'avaient donc pas pour unique effet de nettoyer la surface de l'électrode, elles avaient une incidence sur l'état de l'interphase métal-solution. Notons que ces observations rappellent celles faites par Schmid sur la surtension de l'hydro-

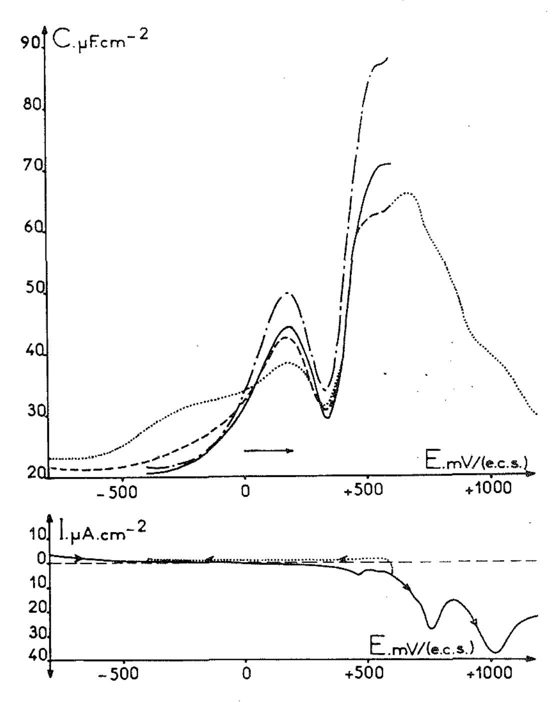


Fig. 1. — Influence des conditions expérimentales et du domaine de polarisation sur les courbes capacité différentielle-potentiel du système or monocristallin (111)-NaF.

Courbes (C E) : .... (*a*), - - - - - - (*b*), ———— (*c*) : 0,01 M.NaF, 12 Hz, 20 mV.s^{-1},
—·—·— (*d*) 0,01 M NaF, 12 Hz, 10 mV.s^{-1}, chute ohmique compensée.

Courbes I (E) : ———— , ... : 0,01 M.NaF, 20 mV.s^{-1}.

gène ([11]). Si l'on suppose que ces perturbations de l'interface sont dues à la présence de réactions faradiques dans le domaine de polarisation utilisé, la limitation de ce dernier doit conduire à de nouvelles évolutions des courbes C (E). Or les courbes I (E) indiquent un courant de réduction à partir de −0,4 V/(e. c. s), nous avons donc limité le balayage à cette borne. La courbe C (E) (*c*) fait alors apparaître une accentuation de l'évolution amorcée par la courbe (*b*), ce qui confirme l'hypothèse précédente.

Ne possédant en cours d'expérience aucun moyen de nettoyage de l'électrode *in situ*, les mesures effectuées dans de telles conditions deviennent rapidement tributaires de

pollutions fortuites. Afin de limiter ces contaminations, l'électrode est immergée puis polarisée dans une solution électrolytique désaérée et au repos. L'absence d'agitation et de barbotage d'azote, pendant toute l'expérience, évite la formation de courants de

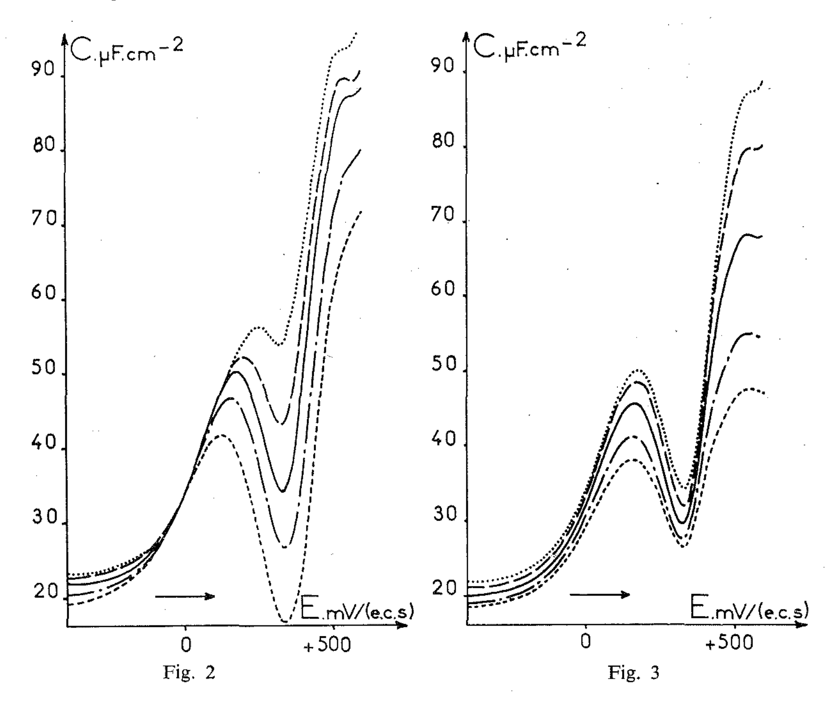


Fig. 2

Fig. 3

Fig. 2. — Influence de la concentration de l'électrolyte, sur les courbes capacité différentielle-potentiel du système or monocristallin (111)-NaF.

....	0,05 M,
– – – – –	0,02 M,
———	0,01 M,
—·—·—	0,005 M,
- - - - - -	0,002 M,

Fréquence 12 Hz. Vitesse de balayage 10 mV.s^{-1}.

Fig. 3. — Influence de la fréquence du signal alternatif imposé, sur les courbes capacité différentielle-potentiel du système or monocristallin (111)-NaF.

....	12 Hz,
– – – – –	20 Hz,
———	40 Hz,
—·—·—	80 Hz,
- - - - - -	120 Hz,

Concentration en NaF 0,01 M. Vitesse de balayage 10 mV.s^{-1}.

convection et diminue notablement la vitesse de contamination. Une telle technique assure une reproductibilité des courbes C (E) à mieux de 10 % d'un essai à un autre. Ces conditions expérimentales permettent d'enregistrer les courbes C (E) à une vitesse plus lente (0,01 V.s^{-1}), on a ainsi une meilleure réponse de l'appareillage électronique aux fréquences utilisées. En compensant la chute ohmique [(9), (10)], on obtient alors la courbe (*d*).

La concentration en fluorure de sodium n'influe pas sur le potentiel du minimum, par contre elle influe sur la valeur de la capacité, non seulement au minimum comme on pouvait s'y attendre, mais aux extrémités anodique et cathodique (*fig.* 2). On observe aussi une dispersion des courbes C (E) en fonction de la fréquence du signal alternatif imposé (*fig.* 3). Ces deux types de dispersions peuvent avoir plusieurs origines communes ([1]), parmi lesquelles l'existence de faibles courants faradiques résiduels. Une technique de mesure plus évoluée telle que la détection synchrone, pourra éventuellement permettre de préciser l'effet de ces courants sur les courbes C (E).

Cette étude a permis de montrer l'influence de la contamination et des réactions faradiques interfaciales sur la structure de l'interphase or monocristallin (111)-solution aqueuse de fluorure de sodium, d'après leur répercussion sur les courbes capacité différentielle-potentiel.

(*) Séance du 30 septembre 1974.

([1]) A. HAMELIN et J. LECOEUR, *Coll. Czechoslov. Chem. Comm.*, 36, 1971, p. 714.
([2]) J. CLAVILIER, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 191.
([3]) D. C. GRAHAME, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 4819.
([4]) A. FRUMKIN, *Svensk. khim. Tid.*, 77, 1965, p. 300.
([5]) G. VALETTE et A. HAMELIN, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 602.
([6]) J. CLAVILIER, A. HAMELIN et G. VALETTE, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 221.
([7]) M. W. BREITER, *J. Electroanal. Chem.*, 7, 1964, p. 38.
([8]) Système super Q SQS TM Millipore, 46, rue Louis-Blériot, 78530 Buc.
([9]) C. LAMY et P. MALATERRE, *J. Electroanal. Chem.*, 32, 1971, p. 137.
([10]) M. BABAI, N. TSHERNIKOVSKI et E. GILEADI, *J. Electrochem. Soc.*, 119, n° 8, 1972, p. 1018.
([11]) G. M. SCHMID. *Electrochim. Acta*, 12, 1967, p. 449.

Laboratoire d'Électrolyse du C. N. R. S.,
1, place Aristide-Briand,
92190 *Meudon-Bellevue.*

ÉLECTROCHIMIE. — *Comportement électrochimique d'une électrode* La_2NiO_4 *en milieu alcalin.* Note (*) de MM. **Hoan Nguyen Cong, Pierre Chartier** et **Jean Brenet,** présentée par M. Gaston Charlot.

Une électrode d'oxyde La_2NiO_4 prend un potentiel à courant nul reproductible qui est attribué à un équilibre rédox entre espèces chimisorbées et hydroxydées de Ni (II) et Ni (III). Lorsqu'elle est polarisée anodiquement elle est traversée par un faible courant limite pour lequel une interprétation est présentée. D'autre part La_2NiO_4 oxyde spontanément lentement l'eau d'une solution électrolytique alcaline.

Les oxydes mixtes obtenus par combinaison entre les oxydes de terres rares et les oxydes de métaux de transition peuvent avoir une très grande conductivité électrique alliée à une bonne stabilité vis-à-vis des solutions aqueuses. Ils peuvent alors constituer des matériaux d'électrodes nouveaux susceptibles d'applications dans les cellules électrochimiques de conversion d'énergie ou d'électrosynthèse. Nous étudions ici le comportement d'une électrode de La_2NiO_4 en solution alcaline et en absence de couple rédox dissous.

Le composé a été préparé par recuit céramique des oxydes constituants, La_2O_3 et NiO, à 1 400°C et à l'air, suivant la méthode décrite par Lehuéde (1). Il possède la structure K_2NiF_4 (2), quadratique, dérivée de la structure perovskite. Nous avons vérifié par rayons X l'unicité de la phase obtenue, et l'absence des oxydes constituants. D'autre part l'oxyde mixte La_2NiO_4 est non stœchiométrique. Une fraction des ions nickel se trouve à l'état Ni^{3+}, de telle sorte que sa formule s'écrit (1) : $La_2^{3+}Ni_x^{3+}Ni_{1-x}^{2+}O_{4+x/2}$. Par dosage iodométrique nous avons déterminé $x = 0{,}186$.

L'électrode est un disque de 5 mm de diamètre et de 3,8 mm d'épaisseur enchassé dans un cylindre de « téflon ». Le contact électrique est assuré par une couche d'or (Démétron n° 52) appliquée à 800°C, et un fil d'or soudé à un fil de cuivre. L'électrode est montée à l'extrémité d'un axe tournant et peut éventuellement être utilisée comme électrode disque tournant. Le circuit potentiostatique de polarisation à trois électrodes et la cellule sont de type conventionnel. L'électrolyte est Na_2SO_4 0,5 M + NaOH 0,1 M, 0,032 M ou 0,01 M. Les observations suivantes ont été faites :

1. Potentiel a courant nul. — L'électrode La_2NiO_4 prend un potentiel reproductible par rapport à l'électrode de référence. Ce potentiel est fonction du pH et varie de 60 mV par unité de pH (tableau).

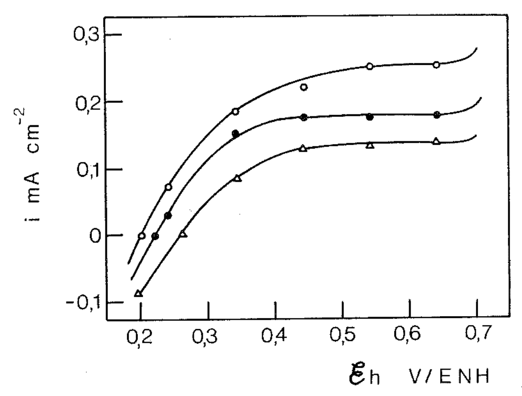
Tableau

pH	$\mathcal{E}_h$ V/ENH
12	0,262
12,55	0,223
13	0,202

Ces potentiels se situent dans le diagramme potentiel -pH (3) de $Ni-H_2O$ dans un domaine où des équilibres sont théoriquement possibles entre oxydes hydratés de nickel. En particulier le système rédox $Ni(OH)_2/Ni(OH)_3$ aurait un potentiel standard d'électrode, $\mathcal{E}_h^0$, de 1,032 V/ENH, avec $\mu^0_{Ni(OH)_2} = -108\,300$ cal et $\mu^0_{Ni(OH)_3} = -141\,170$ cal.

Or la seconde de ces données est incertaine, l'existence même de Ni $(OH)_3$ étant discutée. On peut calculer qu'il suffirait d'attribuer à $\mu^0_{Ni(OH)_3}$ une valeur de 1,02 % seulement plus faible (soit $\mu^0_{Ni(OH)_3} = -142\,622$ cal) pour que les potentiels à courant nul observés correspondent à un équilibre rédox entre espèces hydroxylées chimisorbées en surface Ni (OH_2) et Ni $(OH)_3$, avec $\mathcal{E}^0_h = 0{,}970$ V/ENH, [réaction (2 *c*)].

2. POLARISATION. — L'allure de la courbe de polarisation *anodique* (*fig.*) montre qu'un courant limite i_l de l'ordre de 0,30 mA cm^{-2} maximal, à pH 13, est atteint. Ce courant limite est fonction du pH; il est insensible à la rotation de l'électrode ou à l'agitation de la solution, ainsi qu'à la présence ou à l'absence d'oxygène dissous. Les courbes anodiques représentées sur la figure sont obtenues point par point en régime stationnaire.



Courbes de polarisation anodique de La_2NiO_4 obtenues point par point en régime stationnaire :
○ pH = 13, ● pH = 12,55, △ pH = 12.

La relation expérimentale entre i_l et C_{OH^-}, concentrations des ions OH^- dans la solution, est de la forme :

(1) $$i_l = KC^n_{OH^-},$$

avec $n = 0{,}32$.

Le mécanisme suivant, qui fait intervenir l'existence d'espèces hydroxylées des ions Ni^{2+} et Ni^{3+} chimisorbées à la surface de l'oxyde mixte, peut être invoqué pour expliquer ces observations :

(2) $$\begin{cases} (a) & OH^- \rightleftarrows OH^-_{ads}, \\ (b) & Ni^{2+} + 2\,OH^-_{ads} \rightarrow Ni(OH)_{2,\,surf}, \\ (c) & Ni(OH)_{2,\,surf} + OH^-_{ads} \rightarrow Ni(OH)_{3,\,surf} + e, \end{cases}$$

avec la réaction (*b*) comme étape limitative, donnant lieu à une surtension de réaction. Si on suppose que l'adsorption des ions OH^- [équilibre (*a*)] obéit à un isotherme du type Temkin :

(3) $$\Gamma_{OH^-,\,ads} = K' C^{\alpha}_{OH^-},$$

où $\Gamma_{OH^-, ads}$ représente la concentration superficielle des ions OH^- adsorbés, K' une constante et α un nombre entre 0 et 1, la courant limite prend la forme :

$$i_l = KC_{OH^-}^{2\alpha},$$

avec $\alpha = n/2 = 0,16$ d'après la relation expérimentale (1).

3. STABILITÉ. — Après 18 h de contact entre un échantillon massif de La_2NiO_4 de 0,2 g et une solution Na_2SO_4 0,5 M-NaOH 0,1 M, nous avons observé que le taux moyen d'ions Ni^{3+} est fortement diminué : $x = 0,073$ au lieu de 0,186 au départ. Le contenu en nickel total dosé par cyanométrie ([4]) et le poids de l'échantillon sont inchangés. Il nous a été également impossible de mettre en évidence des traces de nickel dans la solution par le test à la diméthylglyoxime, ([5]). Nous sommes donc vraisemblablement en présence d'une réduction en phase solide des ions Ni^{3+}. Ce fait est d'ailleurs bien admis dans les processus relatifs aux électrodes d'accumulateurs alcalins. D'une manière générale, la réduction spontanée par l'eau de l'oxyde mixte de La_2NiO_4 n'est pas surprenante si on considère, d'une part, que les oxydes ou hydroxydes de Ni (III) sont, s'ils existent, instables et oxydants vis-à-vis de l'eau, et que, d'autre part, nous avons été amenés à supposer la présence de formes hydroxylées et chimisorbées de Ni^{+3} à la surface de l'oxyde mixte.

En conclusion, le comportement électrochimique en solution aqueuse d'une électrode La_2NiO_4 semble être dû à l'existence d'un couple rédox entre espèces hydroxylées du nickel chimisorbées à la surface. Entre 0,2 et 0,7 V/ENH, soit dans un intervalle de 0,5 V, en absence de couple rédox étranger dissous et en milieu alcalin, elle n'est traversée que par un courant faradique limite faible dû à l'oxydation limitée des ions Ni^{2+} en ions Ni^{3+}. Dans cet intervalle de potentiel, il devient possible de réaliser et d'étudier des réactions électrochimiques pour des électrosynthèses ou des cellules de conversion d'énergie.

(*) Séance du 14 octobre 1974.

([1]) P. LEHUEDE, *Thèse Docteur-Ingénieur*, Strasbourg, 1973.
([2]) A. RABENEAU et P. ECKERLIN, *Acta Cryst.*, 11, 1958, p. 304.
([3]) M. POURBAIX, *Atlas d'Équilibres Électrochimiques à* 25°C, Gauthier-Villars, Paris, 1963.
([4]) G. CHARLOT, *Chimie Analytique Quantitative*, 6e éd., Masson, Paris, 1974, p. 455.
([5]) G. CHARLOT, *Analyse Qualitative*, 4e éd., Masson, Paris, 1957, p. 213.

Laboratoire d'Électrochimie
et de Chimie physique du Corps solide,
E. R. A. au C. N. R. S., n° 468,
Université Louis Pasteur
4, *rue Blaise-Pascal,*
67008 *Strasbourg-Cedex.*

CHROMATOGRAPHIE. — *Étude de la rétention de solutés élués avec des phases stationnaires contenant différents diols.* Note (*) de MM. **Sid-Ahmed Taleb-Bendiab** et **Jean-Maurice Vergnaud**, présentée par M. Gaston Charlot.

La théorie de la rétention élaborée en utilisant les solutions diluées n'est pas valable lorsque l'on utilise comme solvant des polymères de l'éthylène glycol.

Nous avons examiné si cette théorie est acceptable dans le cas où le solvant est un diol de masse moléculaire peu élevée, comme l'éthane diol, le propane diol, le butane diol et l'hexane diol. Ainsi, nous avons constaté une variation sensiblement linéaire du temps de rétention d'alcanes normaux et d'alcools linéaires avec la masse molaire du solvant dans le cas des trois premiers diols, c'est-à-dire lorsque cette masse molaire est inférieure à 100. Pour l'hexane diol, on observe des temps de rétention des alcools sensiblement égaux aux temps obtenus avec le butane diol.

Nous avons constaté précédemment que la théorie de la rétention des solutés élués avec un solvant constitué par un polymère de l'éthylène glycol ne peut être élaborée en faisant appel à la thermodynamique des solutions diluées. Ainsi, le temps de rétention de divers solutés comme les alcanes et les alcools, n'est pas proportionnel au nombre de moles N_l de solvant, mais il est proportionnel au nombre de groupement OH du solvant. Et l'équation classique (2) exprimant le temps de rétention du soluté t_r :

$$t_r - t_g = t_g \frac{N_l}{N_g^0} \frac{1}{\gamma} \exp \frac{\Delta G_v^0}{RT}, \qquad (1)$$

en fonction de t_g le temps de séjour du gaz vecteur dans la colonne, avec

N_l et N_g^0 les nombres de moles de solvant et de gaz vecteur à la pression atmosphérique situés dans la colonne;

ΔG_v^0 l'enthalpie libre standard de vaporisation du soluté pur à la température absolue T;

γ le coefficient d'activité de la solution diluée, ne peut être utilisé pour ces polymères.

Nous nous sommes efforcés dans ce travail de délimiter le domaine de validité de l'utilisation de la thermodynamique des solutions pour l'élaboration de la théorie de la rétention des solutés avec un solvant contenant des groupements OH. Nous avons donc choisi successivement comme solvant de la chromatographie l'un des diols suivants : éthane diol, propane diol, butane diol et hexane diol. Les solutés sont les alcanes normaux compris entre l'hexane et le décane, et les alcools tels que le méthanol, l'éthanol, le propanol et le butanol.

Les conditions opératoires choisies pour les chromatographies sont :

colonne : longueur 2 m, diamètre intérieur 4 mm;

support : « chromosorb HMDS » 60-80 mesh;

solvant : l'un des quatre diols cités plus haut : 10 % pondéral du support;

masse de phase stationnaire sensiblement égale dans les quatre colonnes : comprise entre 13 et 13,4 g;

gaz vecteur : hélium, pression d'entrée 1,80 atm absolue;

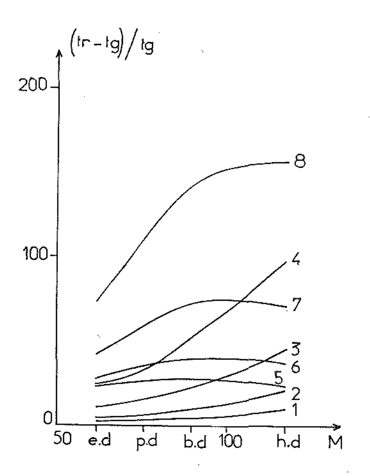
température d'élution : 60°C;

temps de rétention du gaz vecteur : voisin de 30 s pour les quatre colonnes.

Les résultats concernant la rétention des solutés sont exprimés sous la forme du rapport du temps de rétention corrigé du soluté $(t_r - t_g)$ par le temps de rétention du gaz vecteur t_g, par gramme de solvant. Les valeurs expérimentales sont réunies dans le tableau I.

Nous avons représenté, sur la figure, la variation du rapport des temps $(t_r - t_g)/t_g$ par gramme de solvant, en fonction de la masse molaire du solvant utilisé.

Nous constatons sur cette figure que la variation du rapport des temps $(t_r - t_g)/t_g$ des alcanes normaux et des alcools primaires choisis, est sensiblement linéaire avec la masse



Variation de $(t_r - t_g)/t_g$ par gramme de solvant avec la masse molaire du solvant.

e-d : éthane diol; p-d : propane diol; b-d : butane diol; h-d : hexane diol.
1 : nonane; 2 : décane; 3 : undécane; 4 : dodécane;
5 : méthanol; 6 : éthanol; 7 : propanol; 8 : butanol.

molaire du solvant, pour les trois premiers diols : éthane diol, propane diol et butane diol. Ensuite, lorsque l'on atteint l'hexane diol, on observe une tendance asymptotique du rapport des temps des alcools, et au contraire un léger allongement supplémentaire du rapport des temps de rétention des alcanes. En d'autres termes, l'équation (1) résultant de la théorie générale des solutions ne représente pas du tout le phénomène de la rétention des alcanes normaux et des alcools primaires élués avec des solvants constitués par l'un des quatre diols présentés.

TABLEAU I

Valeurs de $(t_r - t_g)/t_g$ par gramme de solvant à 60°C

Soluté Solvant...	Éthane diol	Propane diol	Butane diol	Hexane diol
Décane	4,7	6,8	11	21
Undécane	10,3	14,5	23	45
Dodécane	24	33	52	98
Méthanol	24	25	28	24
Éthanol	28	34,5	40	36
Propanol	43	59	74	72
Butanol	73	110	145	158

De plus, lorsque le solvant est un diol de masse molaire peu élevée, le temps de rétention des alcools primaires n'est pas proportionnel au nombre de groupements OH situés dans le solvant, comme c'était le cas avec les polymères de l'éthylène glycol ([1]). Ce résultat, déjà évident en considérant la figure, est bien précisé dans le tableau II où nous avons réuni les valeurs de la constante k définie par la relation (2) :

$$\frac{t_r - t_g}{t_g} = k \times n_{\mathrm{OH}}. \tag{2}$$

Enfin, nous pouvons représenter l'expression du temps de rétention des alcanes et des alcools élués avec un solvant constitué par un diol. Le temps de rétention des alcanes est proportionnel à la masse molaire du diol, pour les quatre diols considérés; on peut dire encore que ce temps de rétention des alcanes croît avec le nombre de groupements CH_2.

TABLEAU II

Valeurs de k pour les alcools primairs et les solvants

Soluté Solvant...	Éthane diol	Propane diol	Butane diol	Hexane diol
Méthanol...........	730	960	1 250	1 390
Éthanol............	870	1 320	1 800	2 100
Propanol...........	1 330	2 240	3 340	4 240
Butanol............	2 260	4 200	6 580	9 330

Le temps de rétention des alcools primaires est proportionnel à la masse molaire du diol, lorsque le diol est l'éthane diol, le propane diol ou le butane diol; on peut dire comme précédemment que le temps de rétention des alcools varie de la même façon que le nombre de groupements CH_2. Ainsi, lorsque l'on utilise un diol comme solvant, l'écartement des groupements fonctionnels OH dû au nombre de groupements CH_2 est un paramètre beaucoup plus important que le nombre de ces groupements OH situés dans la colonne de chromatographie.

(*) Séance du 14 octobre 1974.

([1]) S. A. TALEB-BENDIAB et J. M. VERGNAUD, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 1077.
([2]) M. H. GUERMOUCHE et J. M. VERGNAUD, *J. Chromatogr.*, 58, 1971, p. 169.

S.-A. T.-B.
Département de Chimie,
Faculté des Sciences,
Alger, Algérie :

J.-M. V.
U. E. R. des Sciences,
23, *rue du Docteur Paul-Michelon,*
Université de Saint-Étienne,
42100 *Saint-Étienne.*

MÉTALLOGRAPHIE. — *Influence du traitement thermomécanique ou thermique préalable en domaine monophasé* (β_0) *sur le comportement mécanique de l'alliage de titane* Ti-6 % Al-6 % V-2 % Sn (*dit* TA 6 V 6 E 2) *traité par trempe douce*. Note (*) de MM. **Jean-Marie Chopin**, **Albert Reyes**, **Jean-François Fries** et **Paul Lacombe**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le comportement mécanique (dureté, traction, ténacité) des alliages de titane biphasés dépend fortement des traitements thermomécaniques et/ou thermiques préalables appliqués au métal, et particulièrement si ceux-ci sont effectués au-dessus du transus $(\alpha + \beta)/\beta$ [1].

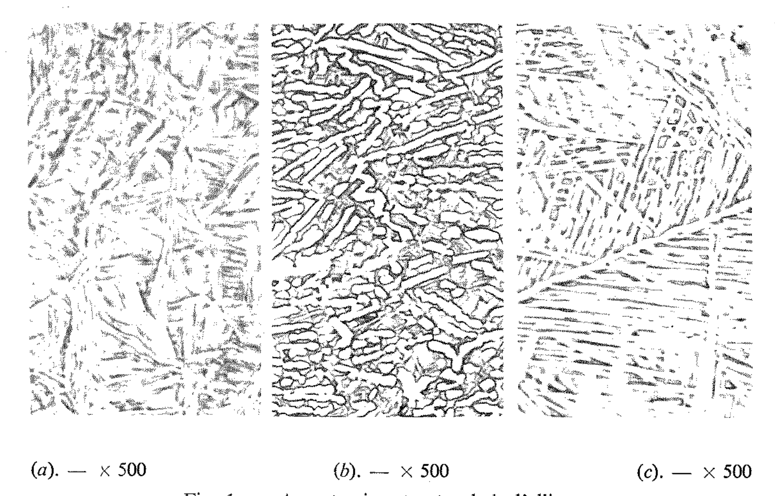
L'objet de cette Note est d'étudier l'influence des conditions d'élaboration sur les caractéristiques mécaniques et la microstructure du TA6 V6 E2 traité par « trempe douce » [2].

Le traitement de « trempe douce » comprend :

– une mise en solution de 1 h à 860°C [domaine $(\alpha+\beta)$],

– un refroidissement lent (avec une vitesse inférieure à 150°C/h) jusqu'à 700°C,

– une trempe à l'air.



(*a*). — × 500 (*b*). — × 500 (*c*). — × 500

Fig. 1. — Aspect microstructural de l'alliage : (*a*) Forgé en (β_0); (*b*) Forgé en $(\alpha + \beta)$; (*c*) Après homogénéisation dans le domaine (β_0).

Il est suivi éventuellement d'un revenu de quelques heures à 450°C.

Des mesures de dureté Vickers (sous 40 kg) et des essais de traction et de ténacité ont été effectués simultanément aux examens microstructuraux.

La ténacité a été mesurée sur éprouvettes ASTM « type compact », préfissurées par fatigue, et prélevées, comme les éprouvettes de traction, en sens travers long.

Les traitements de « trempe douce » ont été effectués simultanément sur des échantillons présentant trois types d'état microstructural de départ qui caractérisent :

– Soit une structure « lamellaire » (*fig.* 1 *a*), résultant d'un forgeage effectué en domaine β_0 (plaque P 1) : elle se compose de courtes lamelles α enchevêtrées, réparties au hasard à l'intérieur des anciens grains β_0 dont les joints ont un aspect sinueux;

TABLEAU I

Traitement	N°	H_v (hbar)	$\sigma_{0,2}$ (hbar)	σ_R (hbar)	ε_R (%)	Σ (%)	K_{Ic} (hbar $\sqrt{mm}$)
1 h 30 mn à 730°C TA	1	376	103	117	13	44	216
1 h à 860°C TE	2	330	68	133	11	28	151
1 h à 860°C TE + 4 h à 580°C	3	411	128	137	9	15	141
860 TD 700	4	361	100	115	13	49	254
30 mn à 1 025°C TA + 860 TD 700	5	366	100	118	11	24	263
860 TD 700 + 4 h à 400°C	6	375	109	122	10	44	211
860 TD 500 + 4 h à 450°C	7	383	113	126	9	43	204
860 TD 700 + 4 h à 500°C	8	378	113	123	9	44	185
30 mn à 1 025°C TA + 860 TD 700 + 4 h à 400°C	9	383	109	127	9	21	238
30 mn à 1 025°C TA + 860 TD 700 + 4 h à 450°C	10	402	113	129	7	20	211
30 mn à 1 025°C TA + 860 TD 700 + 4 h à 500°C	11	404	113	130	8	22	222
860 TD 700 + 10 h à 450°C	12	388	119	133	9	42	154
30 mn à 1 025°C R. Four + 860 TD 700	13	366	96	111	12	44	242

— Soit une structure « pseudo-équiaxe » (*fig.* 1 *b*) provenant d'un forgeage terminé en $(\alpha+\beta)$ (plaque P 2);

— Soit une structure « aciculaire » (*fig.* 1 *c*) obtenue par un traitement thermique d'homogénéisation dans le domaine β_0 suivi d'une trempe à l'air (identique, quelle que soit la structure de forge initiale) : elle se présente sous forme d'aiguilles α fines et longues, enchevêtrées en réseaux à l'intérieur des ex-grains β_0 dont les joints sont rectilignes et généralement soulignés par un liséré de phase α.

Le traitement par « trempe douce » n'affecte que la structure fine de l'alliage, sans jamais altérer l'aspect général de la microstructure [(3), (4)].

Le tableau I regroupe l'ensemble des propriétés mécaniques obtenues sur l'alliage forgé en β_0 :

a. Si le traitement de recuit (n° 1) conduit à de bonnes caractéristiques en ténacité et en ductilité, les contraintes en traction $\sigma_{0,2}$ et σ_R sont relativement faibles. A l'inverse, pour les deux traitements par trempe brutale (nos 2 et 3), d'excellentes valeurs de $\sigma_{0,2}$ et σ_R sont obtenues au détriment de K_{Ic}.

b. Par contre la « trempe douce » conduit à de très bonnes caractéristiques en dureté, en ténacité et en traction, qu'il y ait eu ou non passage préalable en β_0 (traitements nos 4, 6, 7, 8 et 5, 9, 10, 11). Toutefois, l'homogénéisation en β_0 avant « trempe douce » conduit à une baisse notable de la striction Σ.

Le rapport $K_{Ic}/\sigma_{0,2}$ obtenu pour ces divers traitements (*fig.* 2) est toujours supérieur à 1,5, ce qui autorise une taille assez importante des défauts présents dans l'alliage, sans rupture brutale.

Les caractéristiques mécaniques optimales sont obtenues après un revenu de 4 h à 450°C (n° 7); le prolongement à 10 h du revenu (n° 12) conduisant à une diminution notable de la ténacité (*fig.* 2 *a*).

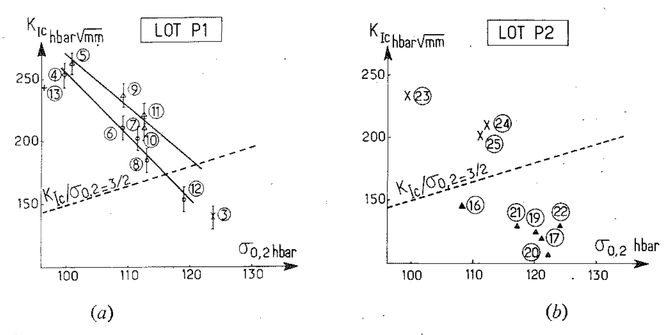


Fig. 2. — Évolution du facteur K_{Ic} en fonction de la contrainte élastique $\sigma_{0,2}$ après trempe douce : (a) Forgé (β_0); (b) Forgé ($\alpha + \beta$).

c. Enfin, un refroidissement lent après homogénéisation en β_0 et avant « trempe douce » conduit à une baisse sensible des caractéristiques mécaniques de l'alliage (n° 13).

TABLEAU II

Traitement	N°	H_v (hbar)	$\sigma_{0,2}$ (hbar)	σ_R (hbar)	ε_R (%)	Σ (%)	K_{Ic} (hbar $\sqrt{mm}$)
1 h 860 TE + 4 h à 580°C	15	396	134	140	9	44	106
860 TD 700	16	326	108	120	14	47	146
860 TD 700 + 4 h à 450°C	17	390	121	135	12	44	122
860 TD 700 + 6 h à 450°C	18	373	121	137	11	38	122
860 TD 700 + 10 h à 450°C	19	364	120	136	13	40	126
860 TD 700 + 20 h à 450°C	20	383	122	137	11	44	107
860 TD 700 + 4 h à 400°C	21	362	117	133	10	44	130
860 TD 700 + 4 h à 500°C	22	376	124,5	135	11	44	131
1 025 TA + 860 TD 700	23	358	99	118	11	23	234
1 025 TA + 860 TD 700 + 4 h à 450°C	24	387	112	130	7	15	210
1 025 TA + 860 TD 700 + 10 h à 450°C	25	387	111	130	8	17	202

Le tableau II regroupe les valeurs obtenues après « trempe douce » effectuée sur des échantillons à structure initiale équiaxe, forgés en ($\alpha+\beta$) :

a. Bien que la « trempe douce » conduise à un meilleur compromis de caractéristiques traction-ténacité que le traitement par trempe à l'eau (n° 15), nous constatons que toutes les valeurs de K_{Ic} ainsi obtenues (n°s 16 à 22) sont très inférieures à celles trouvées précédemment (tableau I). Le compromis optimal correspond dans ces conditions à un revenu de 6 h à 450°C (*fig.* 2 *b*).

b. Par contre si la « trempe douce » est précédée d'une homogénéisation en β_0, la ténacité remonte très nettement (n°s 23 à 25), quoique dans ce cas il y ait une baisse assez notable en striction. Les valeurs ainsi obtenues sont toutefois parfaitement identiques à celles précédemment trouvées pour des conditions similaires, mais appliquées à l'état forgé β_0 (n°s 5 et 9 à 11). Cela signifierait donc que le passage préalable en β_0 peut affecter « l'hérédité métallurgique » de l'alliage.

En conclusion, il apparaît donc au terme de cette étude :

— que l'alliage forgé en β_0 permet d'obtenir après « trempe douce » et revenu un niveau élevé des caractéristiques mécaniques en dureté, en ténacité et en traction, alors que les mêmes traitements pratiqués sur le matériau forgé en $(\alpha+\beta)$, à structure équiaxe, provoquent une chute importante de la ténacité;

— que la résistance mécanique de l'alliage peut encore être améliorée si l'on effectue une homogénéisation préalable en β_0 avant « trempe douce », mais qu'il y a, dans ce cas, une baisse notable de ductilité qui peut être rédhibitoire pour une utilisation éventuelle du matériau.

Enfin quelques essais de fatigue ont été effectués à l'issue de cette étude et ont mis en évidence la bonne tenue en fatigue du TA 6 V 6 E 2, forgé en β_0 ou en $(\alpha+\beta)$, tant en initiation qu'en vitesse de propagation des fissures.

(*) Séance du 23 septembre 1974.

(1) J. E. Coyne, *The Science, technology and applications of titanium*, Pergamon Press, mai 1968, p. 97.
(2) Moulin, R. Molinier et R. Syre, *Ibid.*, p. 955.
(3) *Rapport final de synthèse*, Contrat D. R. M. E. 73/063, CEDOCAR, Paris, janvier 1974.
(4) J.-M. Chopin, J.-F. Fries et P. Lacombe, *Communication présentée au* 17e *Colloque de Métallurgie de l'I. N. S. T. N.*, Saclay, 25 juin 1974 (à paraître).

Laboratoire de Métallurgie physique,
associé au C. N. R. S. n° 177,
Université Paris-Sud,
Centre d'Orsay, Bât. 413,
91405 *Orsay*.

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Contribution à l'étude des propriétés électriques en régime transitoire de la poly. L. Proline II hydratée.* Note (*) de

MM. **Jacques Guillet**, **Gérard Seytre**, **Jean-François May** et **Georges Vallet**, transmise par M. Georges Champetier.

L'étude de la réponse à un échelon de tension continue de la poly. L. proline II hydratée, a permis d'isoler un processus de relaxation probablement dû à un mouvement important d'une séquence de monomères de la chaîne polypeptidique. L'évolution des différents paramètres en fonction de la teneur en eau permet d'envisager une interprétation de ce processus de relaxation.

INTRODUCTION. — L'examen des propriétés électriques des polypeptides et des protéines hydratées a depuis longtemps suscité de nombreux travaux [(1), (2), (3)].

Les études précédentes [(4), (5)] ont été effectuées en courant alternatif dans une gamme de fréquences comprises entre 500 Hz et 3 MHz. Afin d'étendre ce domaine nous avons utilisé une technique qui consiste à suivre la charge et la décharge d'un condensateur constitué par l'échantillon après avoir appliqué un échelon de tension continue. Cole et Cole (6) ont en effet proposé une méthode qui présente l'avantage de déterminer la partie imaginaire de la permittivité relative complexe à partir d'une expérience en régime transitoire.

RAPPELS THÉORIQUES. — Lorsqu'on soumet un diélectrique à un échelon de tension, les variations du courant qui le traverse, en fonction du temps, devraient théoriquement affecter une forme exponentielle. Cependant, dans la plupart des cas, l'amortissement est plus lent et la déviation par rapport à une exponentielle devient de plus en plus importante. La densité du courant de charge tend ensuite pour les temps longs vers une valeur à peu près constante. Le courant transitoire du courant d'absorption est attribué à un phénomène de polarisation lente, alors que le courant constant est caractéristique du phénomène de conduction. Lorsque le courant limite est atteint, si on met brusquement l'échantillon en court-circuit, on observe un courant de décharge ou de résorption, de signe opposé au précédent. Si le courant de résorption est égal au courant d'absorption, au signe près, le courant transitoire est linéaire. Dans ce cas, on peut représenter le matériau par un circuit équivalent et le traiter du point de vue macroscopique c'est-à-dire qu'on pourra prévoir la réponse à une sollicitation quelconque à l'aide du principe de superposition, connaissant exclusivement les propriétés physiques macroscopiques supposées invariables du matériau.

R. H. Cole et K. S. Cole (6) ont évalué la réponse d'un diélectrique à l'application d'un échelon de tension, lorsqu'on admet une distribution du type :

$$\varepsilon_r^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1+(i\,\omega\bar{\tau})^\beta}, \tag{1}$$

avec ε_s, permittivité statique; ε_∞, permittivité optique; $\bar{\tau}$, temps de relaxation moyen; β, paramètre de distribution.

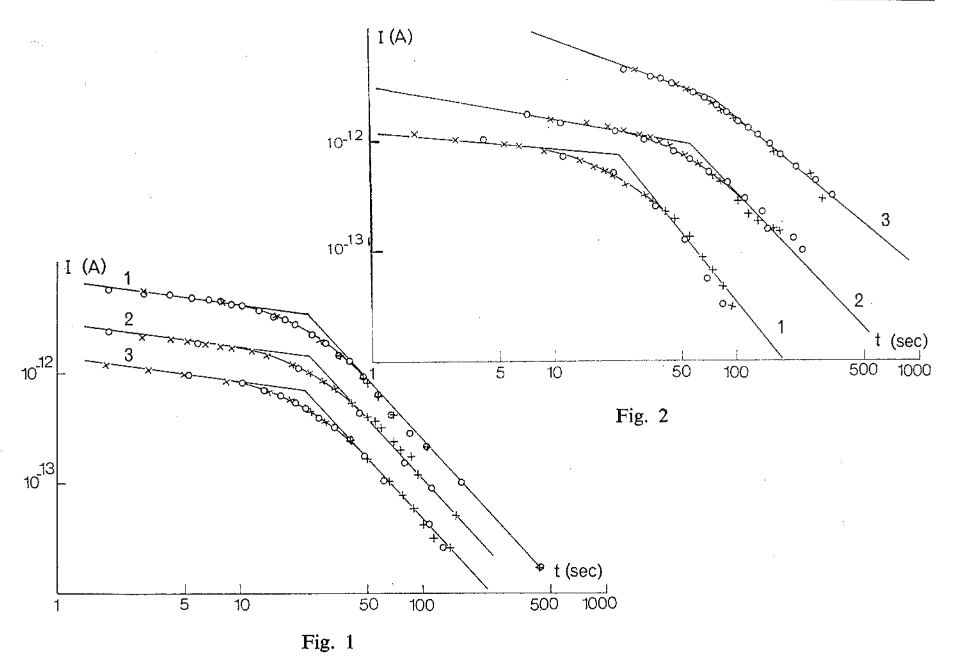


Fig. 1. — Faisceau de courbes du courant d'absorption et du courant de résorption de la poly. L. proline II séchée à 30°C.

× polarisation ○ dépolarisation.

(I) V = 50 V, $\alpha = 0{,}15$; (2) V = 20 V, $\alpha = 0{,}15$; (3) V = 10 V, $\alpha = 0{,}15$.

Fig. 2. — Diagramme log-log $I = f_{(t)}$ de la poly. L. proline II hydratée à 25°C.

V = 10 V; (1) H = 0,95 %; (2) H = 2,6 %; (3) H = 4,1 %.

Dans le cas général ($\beta \neq 1$), l'expression du courant devient simple si l'on admet les conditions aux limites suivantes :

(2 *a*) $$\frac{t}{\bar{\tau}} \ll 1, \qquad I_{(t)} = \frac{C_0 V (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{\bar{\tau}\,\Gamma(\beta)} \left(\frac{t}{\bar{\tau}}\right)^{-(1-\beta)},$$

(2 *b*) $$\frac{t}{\bar{\tau}} \gg 1, \qquad I_{(t)} = \frac{C_0 V}{\bar{\tau}} \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\,\beta}{(1-\beta)} \left(\frac{t}{\bar{\tau}}\right)^{-(1+\beta)},$$

où Γ est la fonction factorielle définie par $\Gamma(1 + n) = n\,!$

Un diagramme log-log permet donc d'obtenir β à partir des pentes de (2 *a*) et (2 *b*) et $\bar{\tau}$ à partir de l'abscisse de la zone de raccordement de (2 *a*) et (2 *b*) où $t = \bar{\tau}$.

Hamon ([7]) a proposé une expression simple permettant de calculer ε_r''.

En combinant (1) et (2 *a*), il obtient :

$$\varepsilon_r'' = \frac{I_{(t)}}{\omega\, C_0\, V},$$

le maximum de la courbe ayant lieu pour $\omega\bar{\tau} \simeq 0{,}63$.

Cette approximation n'est toutefois applicable que pour les temps courts et pour des paramètres de distribution supérieurs à 0,8.

Une autre méthode consiste à séparer partie réelle et partie imaginaire dans l'expression (1) :

$$\varepsilon''_{(\omega)} = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \frac{(\omega\bar{\tau})^\beta \sin(\beta\pi/2)}{1 + 2\,\omega\bar{\tau}^\beta \cos(\beta\pi/2) + \omega\,\bar{\tau}^{2\beta}}. \quad (3)$$

La dispersion $\Delta\varepsilon = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)$ est évaluée d'après :

$$P_0 = \int_{-\infty}^{+\infty} j_{(t)}\, dt = \Delta\varepsilon\, \varepsilon_0\, E,$$

où P_0, polarisation prise pour l'échantillon; $j_{(t)}$, densité de courant à l'instant t; ε_0, permittivité du vide; E, champ électrique appliqué.

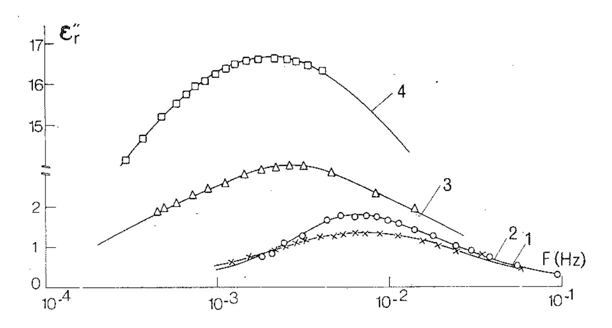


Fig. 3. — Représentation dans le plan complexe de la figure 2 (ε''_r en fonction de la fréquence).

(1) H = 0,95 % : calculée selon Cole et Cole; (2) H = 0,95 % : calculée selon Hamon; (3) H = 2,6 % : calculée selon Cole et Cole; (4) H = 4,1 % : calculée selon Cole et Cole.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX. — La polyproline II (PP II) est un polyiminoacide de structure en hélice « gauche », avec les groupements pyrollidine en configuration *trans*. Sa masse, mesurée par viscosimétrie et par titration des groupements aminés terminaux est de 11 800. Ce produit est monomoléculaire ([5]).

La figure 1 représente un diagramme log-log des relations 2 *a* et 2 *b* sur la PP II séchée sous vide primaire à 30°C. Nous pouvons constater que le principe de superposition s'applique et que la loi d'Ohm est suivie. Le paramètre $\beta = 1 - \alpha$ obtenu est de 0,85 et le temps de relaxation moyen $\bar{\tau}$ est de 23 s. Sur la figure 2, nous pouvons suivre l'évolution du paramètre β et du temps de relaxation moyen en fonction de l'humidité. Pour une teneur en eau de 6 % le paramètre β est probablement inférieur à 0,1 et nous n'avons pas pu déterminer avec certitude un temps de relaxation car la zone de raccordement est mal définie.

La figure 3 est une représentation dans le plan complexe de la figure 2 déterminée par l'expression (3). Ici le maximum a lieu pour $\omega\bar{\tau} = 1$. L'approximation de Hamon a été également utilisée pour la courbe 1 en faisant une translation de 0,63 pour obtenir le maximum à $\omega\bar{\tau} = 1$. Nous voyons que l'accord est satisfaisant aux temps courts ou hautes fréquences.

Les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

TABLEAU

H (%)	Δε	$\bar{\tau}$	β
0,95	3,3	23	0,85
2,6	9,5	62,5	0,7
4,1	102,5	77	0,4

H est la teneur en eau exprimé en grammes et rapportée à 100 g de produit sec.

Il est remarquable que le temps de relaxation augmente quand la teneur en eau croît. Nous pouvons envisager une interprétation susceptible d'expliquer cette constatation expérimentale. Dans la PP II l'eau se fixerait sur les groupements carbonyle de la liaison peptidique ([8]). Il n'y a probablement pas de liaisons hydrogène interchaîne dans la PP II sèche du fait que l'azote est tertiaire. L'adjonction de molécules d'eau peut former des pontages interchaînes entre deux $-\underset{\displaystyle\overset{\|}{O}}{C}-$, qui auraient le même effet qu'une réticulation.

A basses fréquences, les mouvements responsables d'une relaxation sont en général importants. Une rétification par les molécules d'eau susciterait donc des mouvements encore plus importants d'où une augmentation du temps de relaxation. L'évolution de la dispersion et de β confirme cette hypothèse car plus un mouvement est important plus on s'éloigne d'une relaxation dipolaire d'où une augmentation de la dispersion et une diminution du paramètre de distribution.

En résumé, la méthode que nous avons employée permet d'étendre les gammes de fréquences couramment utilisées lors de l'étude des propriétés électriques de composés biologiques. La différence observée entre le produit séché sous vide primaire et le produit faiblement hydraté n'est pas significative. Nous envisageons une étude de cette relaxation en fonction de la température pour avoir accès à l'énergie d'activation du processus de relaxation ainsi isolé sur un échantillon séché sous vide secondaire à haute température.

(*) Séance du 4 novembre 1974.

(1) D. Rosen, *Trans. Faraday Soc.*, 59, 1963, p. 2178.
(2) S. Maricic, G. Pifat et V. Pravdic, *Biochim. Biophys. Acta*, 79, 1964, p. 293.
(3) B. Rosenberg, *J. Chem. Phys.*, 36, 1962, p. 816.
(4) G. Seyire, J. F. May et G. Vallet, *J. Chim. Phys.*, 6, 1972, p. 959.
(5) J. Guillet, G. Seytre, J. F. May et G. Vallet, *Die Makromol. Chem.*, 172, 1973, p. 199.
(6) R. H. Cole et K. S. Cole, *J. Chem. Phys.*, 10, 1942, p. 98.
(7) B. V. Hamon, *Proc. Inst. Elect. Engrs.*, 99, 1952, p. 27.
(8) C. Deloze et M. L. Josien, *Biopolymers*, 8, 1969, p. 449.

Laboratoire de Chimie macromoléculaire,
Université Claude Bernard, Lyon I,
43, *boulevard du* 11-*Novembre*-1918,
69621 *Villeurbanne.*

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Propriétés de perméabilité sélective de membranes constituées de polymères semi-conducteurs échangeurs rédox obtenus par oxydation managée de l'aniline.* Note (*) de MM. **Richard Messina, Christian Sarazin, Liang Tsé Yu** et **René Buvet**, présentée par M. Georges Champetier.

Les membranes constituées de polyaniline, matériau semi-conducteur doté de propriétés d'échange d'ions et rédox, obtenu par oxydation ménagée de l'aniline, présentent à l'état oxydé des propriétés de permsélectivité anionique en milieu acide faible. Cette permsélectivité diminue en milieu acide fort. Elle disparaît si la membrane est réduite mais réapparaît par réoxydation de celle-ci.

Les propriétés d'échange rédox et d'acide des produits semi-conducteurs polymères insolubles (noirs d'aniline ou polyanilines) obtenus par oxydation ménagée de l'aniline ont été précédemment décrites [([1]), ([2])]. La présente Note concerne les propriétés de perméabilité sélective ionique de membranes constituées de ces matériaux enrobés dans un liant inerte.

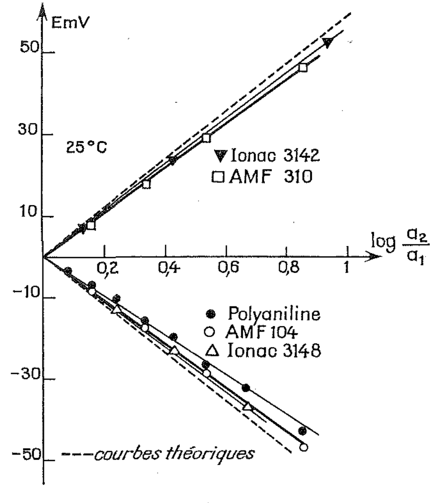


Fig. 1

Pour obtenir des membranes insolubles chargées de polyaniline, ce matériau à l'état pulvérulent, préparé dans des conditions standardisées définies par ailleurs ([1]) est mis en suspension dans un collodion obtenu par dissolution d'un liant macromoléculaire inerte (80 g de copolymère d'acétate et de chlorure de polyvinyle 15-85) dans la méthyl isobutyl cétone (100 ml). Une trame de polyester est enduite à l'aide de cette suspension. Après évaporation du solvant, les membranes sont soumises à un calendrage à 130°C sous pression de 300 kg/cm². Ces membranes contiennent alors en poids 70 % de polya-

niline brute de préparation, 20 % de liant et 10 % de trame polyester. Elles conservent qualitativement les propriétés de semi-conductivité électroniques de la polyaniline.

Les propriétés de perméabilité sélective de ces membranes de polyaniline ont été appréhendées par mesure de la différence de potentiel entre électrodes au calomel saturé, situées de part et d'autre de la membrane placée sous gradient de concentration soit de HCl, soit de KCl. Dans les deux cas, les membranes ont été avant toutes mesures lavées à l'eau, puis rééquilibrées dans des solutions de concentrations moyennes de l'électrolyte utilisé. En milieu de KCl, ces opérations de lavage ne permettent toutefois pas d'éliminer l'acide fixé au réseau et le pH d'équilibrage reste voisin de 4.

Afin de disposer d'éléments de comparaison, des mesures de potentiel ont été effectuées sur des membranes échangeuses anioniques et cationiques classiques, telles que celles des types IONAC ou AMF.

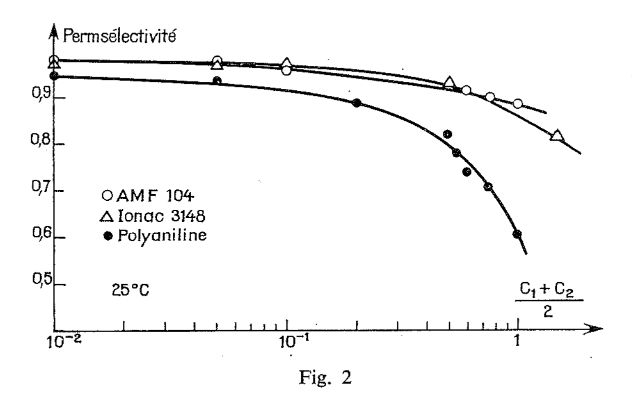


Fig. 2

Lorsqu'on soumet toutes les membranes étudiées à un gradient de concentration de KCl ou de HCl, on constate toujours que le potentiel se stabilise rapidement après une évolution monotone de courte durée, comprise entre quelques secondes, pour les membranes ioniques, et de quelques dizaines de minutes pour les membranes de polyaniline.

Les courbes de la figure 1 représentent les variations des potentiels de membrane relevés en fonction du logarithme du rapport des activités des solutions d'électrolytes KCl qui baignent de part et d'autre de la membrane, les courbes étant tracées pour une même concentration moyenne de 0,5 M en chlorure de potassium. On note que les membranes de polyaniline se comportent en tant que membranes anioniques, leur permsélectivité restant toutefois plus éloignée de celle de la membrane sélective idéale que ce n'est le cas pour des membranes ioniques classiques.

L'influence de la dilution des solutions de KCl et de HCl sur la permsélectivité P_S définie classiquement par ailleurs ([2]), relevée sur les membranes de polyaniline et les membranes anioniques testées, est illustrée par les courbes des figures 2 et 3, respectivement pour les milieux KCl et HCl. D'une façon générale, on constate encore que le caractère anionique de la membrane de polyaniline est moins accentué que celui des membranes classiques testées, quelle que soit la concentration moyenne imposée aux solutions. De plus, la permsélectivité d'une telle membrane décroît plus rapidement que celles des membranes ioniques classiques lorsque les concentrations en KCl augmentent. Néanmoins, pour une

concentration moyenne décinormale des solutions d'électrolytes, la permsélectivité atteint environ 0,90, alors que dans les mêmes conditions, les membranes ioniques de référence présentent une permsélectivité de 0,95.

Par contre, pour une concentration moyenne décinormale d'électrolyte, en milieu HCl, la permsélectivité n'est plus que de 0,6 pour la membrane de polyaniline, mais reste de 0,8 pour la membrane ionique classique IONAC. Cette constatation peut être associée au fait que nous avons montré, par ailleurs (4) que la conductivité électronique de la polyaniline devient dans ces conditions de l'ordre de grandeur des conductivités ioniques.

Enfin, une membrane de polyaniline réduite, au moyen de $SnCl_2$ en milieu acide faible, ne présente plus de potentiel de membrane; on constate que celui-ci réapparaît lorsque la membrane se réoxyde lentement par simple action de l'air.

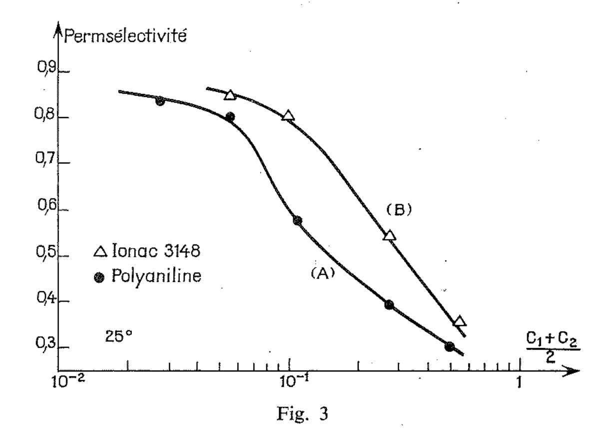


Fig. 3

Ces propriétés de permsélectivité anionique des polyanilines peuvent être interprétées par l'existence de groupes chargés positivement dans le polymère semi-conducteur sous forme oxydée et en milieu faiblement acide.

$$\left[=C_6H_4=\overset{+}{N}H-C_6H_4- \right]$$

Les résultats obtenus par ailleurs (4) sur l'étude des propriétés rédox des polyanilines, montrent qu'à l'état réduit, les polyanilines présentent une dissociation acide base de pK_a voisin de 3.

$$\left[-C_6H_4-\overset{+}{N}H_2-C_6H_4- \right] \rightleftharpoons \left[-C_6H_4-NH-C_6H_4- \right] + H^+$$

La polyaniline réduite se trouve donc sous forme basique, lorsque le pH est supérieur à 3, c'est-à-dire dans les conditions de nos mesures sous gradient de concentration de KCl.

La conductivité ionique cesse alors d'être sélective par rapport à la charge des espèces, ce qui justifie la disparition observée du potentiel de membrane.

(*) Séance du 23 septembre 1974.

(1) M. Doriomedoff, F. Hautière-Cristofini, R. de Surville, L. T. Yu et R. Buvet, *J. Chim. Phys.*, 68, 1971, p. 1055.

(2) F. Cristofini, R. de Surville, M. Josefowicz, L. T. Yu et R. Buvet, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1346.

(3) N. Lakshminarayanaiah, *Transport phenomena in Membranes*, Academic Press, 1969.

(4) R. Messina, *Thèse Docteur-Ingénieur*, Paris, 1973.

Laboratoire d'Énergétique électrochimique,
Centre Multidisciplinaire,
avenue du Général-de-Gaulle,
94000 *Créteil.*

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Polymérisation de l'isoprène en présence de chlorure de rhodium, en milieu alcool allylique ou alcool propylique.* Note (*) de MM. **Abbass Djanzadeh**, **Roger Kieffer** et **Antonin Deluzarche**, présentée par M. Georges Champetier.

Mise en évidence des principaux produits formés lors de la décomposition de l'alcool allylique et de sa réaction dans l'isoprène.

Les sels de rhodium ont été introduits dans la polymérisation du butadiène en émulsion aqueuse [(1), (2)]. Puis la réaction a été étudiée en milieu alcool allylique (3). Entazami a complété ces différents travaux en étudiant plusieurs diènes conjugués (4).

Ces études portaient en grande partie sur l'analyse du polymère et l'influence du milieu réactionnel n'a souvent été qu'effleurée. Nous essayerons de compléter ces travaux par une série d'études portant sur la polymérisation des diènes conjugués par les sels de rhodium.

RÉSULTATS OBTENUS. — En milieu alcoolique le chlorure de rhodium donne en présence d'isoprène cinq types de composés différents.

1° Produits de décomposition du milieu réactionnel.

2° Produits d'addition de l'isoprène sur des composés du milieu réactionnel.

3° Dimères et trimères de l'isoprène.

4° Oligomères lourds de l'isoprène.

5° Polymères précipitables.

1. PRODUITS DE DÉCOMPOSITION DU MILIEU RÉACTIONNEL. — Nous avons porté sur le tableau ci-après les produits mis en évidence ainsi que les pourcentages moléculaires par rapport à l'alcool de départ.

Ces produits sont formés aussi bien en présence qu'en absence d'isoprène, cependant la présence du diène peut inhiber certaines réactions. Par exemple la formation d'eau, ainsi que celle de l'éthylène et du propène, est réduite de façon importante.

Cette réaction d'attaque du milieu réactionnel est spécifique de l'alcool allylique, en présence de propanol nous n'avons aucune réaction sur le sel de rhodium.

Nous rejoignons ici les résultats de Smidt et Hafner (5) obtenus avec le palladium, ceux de Nicholson et Shaw (6) sur le ruthénium et le rhodium et ceux d'Hiroyoshi (7) avec le palladium.

Ces auteurs ont tous mis en évidence des produits de réaction de l'alcool allylique avec les métaux de transition.

La formation d'eau peut être expliquée partiellement en accord avec Nicholson-Shaw d'après la réaction suivante :

$$2\,CH_2=CH-CH_2-OH \rightarrow CH_2=CH-CH_3+CH_2=CH-CHO+H_2O$$

La déshydratation en éther allylique ne peut pas être écartée, ainsi que d'autres réactions avancées dans la littérature, par exemple par Pietropaolo (9) pour le palladium.

TABLEAU

Résultats des produits de décomposition du milieu réactionnel en présence de chlorure de rhodium.

Produits de réaction en pourcentage molaire par rapport à l'alcool	Alcool allylique + chlorure de rhodium	Alcool allylique + chlorure de rhodium + isoprène	Propanol + chlorure de rhodium	Propanol + chlorure de rhodium + isoprène
H_2O	56,17	9,36	6,63	10,04
CO	1,23	–	0	0
CO_2	3,11	1,96	0	trace
C_2H_4	4,55	0,64	0	trace
C_2H_6	0,42	0,13	0	trace
C_3H_6	5,13	1,65	0	0
CH_3-CH_2-CHO	14	14	trace	0
Diallyl éther	6,5	0	–	–

Nous pensons pouvoir confirmer par des essais ultérieurs le schéma réactionnel par transfert d'hydrogène proposé par Nicholson-Shaw expliquant la formation de propanol, d'oxyde de carbone, de propène et d'éthylène.

2. PRODUIT D'ADDITION DE L'ISOPRÈNE SUR DES COMPOSÉS DU MILIEU RÉACTIONNEL. — Dans le cas de la réaction en présence d'alcool allylique, nous avons pu mettre en évidence du formyl-4 méthyl-1 cyclohexène-1 (33,8 % par rapport à l'isoprène) identifié par les méthodes spectrales usuelles.

La formation peut être expliquée par le schéma réactionnel suivant :

$$CH_2=CH-CH_2-OH \longrightarrow H_2C=CH-CHO + H_2$$

$$H_2C=CH-CHO + CH_2=C(CH_3)-CH=CH_2 \longrightarrow \text{formyl-4 méthyl-1 cyclohexène-1}$$

La première étape procède d'un transfert d'hydrogène largement décrit dans la littérature [6] tandis que la deuxième étape est une réaction Diels-Alder classique.

Notons que dans le cas du propanol aucun produit de ce type n'a été mis en évidence.

3. DIMÈRES ET TRIMÈRES DE L'ISOPRÈNE. – *En milieu propanol.* – Au bout de 52 h de réaction en éliminant le catalyseur au moyen d'oxalate de sodium, nous avons pu mettre en évidence quatre produits de masse 136 représentant 1,5 % de l'isoprène entrant en réaction.

Dans le cas de l'alcool allylique, aucun produit de masse 136 ou 204 n'a été détecté.

Il est donc permis de penser que la réaction de propagation est beaucoup plus rapide que la réaction d'initiation, des études seront poursuivies à ce sujet.

4. OLIGOMÈRES LOURDS. — Ces produits dont la masse est comprise entre 250 et 1000 environ ne seront pas analysés dans le présent travail.

5. POLYMÈRES. — Dans la réaction en présence d'alcool allylique et de propanol nous obtenons respectivement 8 et 9 % de polymère précipitable par le méthanol.

L'étude de la microstructure permet d'attribuer à ces polymères une structure 1-4 avec prédominance de la forme *trans* (55 à 60 %). Ces structures diffèrent avec celles obtenues par Entazami ([4]) avec du nitrate de rhodium à température plus basse.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — Les réactions de polymérisation ont été conduites dans des tubes scellés sous argon.

— Spectres infrarouges effectués sur un appareil « Perkin-Elmer » type I. R. 12.

— Spectres RMN réalisés sur un appareil « Varian » A 60.

— Spectres de masse enregistrés sur spectromètre de masse « L. K. B. » 90 005 (chromatographie en phase gazeuse couplée avec un spectromètre de masse) par le laboratoire de spectrométrie de masse de l'Institut de Chimie.

— Chromatographie en phase gazeuse : analyses effectuées sur un appareil « Varian Aerograph » série 200 Cataromètre.

Colonne 4 *m* SE 30 10 %, ∅ 1/8″; température colonne : programmation de 50 à 250°, 10°/mn; injection : 250°; détecteur : 250°; gaz vecteur H_2 débit 40 ml/mn.

— Chromatographie préparative en phase gazeuse : appareil « Varian Aerograph » modèle 700 Cataromètre.

Colonne 5 *m* SE 30 20 %, ∅ 1/4″; température colonne : 50 à 270°C.

(*) Séance du 30 septembre 1974.

(1) R. E. RINEHART, R. P. SMITH, H. S. WITT et A. ROMEYN Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 4864 et 84, 1962, p. 4145.
(2) A. J. CANALE, W. A. HEWETT, T. M. SHRYNE et E. A. YOUNGMAN, *Chem. Ind.*, 1962, p. 1054.
(3) Brevet U. S. 3, 296, 227.
(4) A. ENTEZAMI, *Thèse*, Strasbourg, 1971.
(5) J. SMIDT et W. HAFNER, *Angew. Chem.*, 71, 1959, p. 284.
(6) J. K. NICHOLSON et B. L. SHAW, *Proceedings*, septembre 1963, p. 282-283.
(7) O. HIROYOSHI, I. YOSHIO, H. HARUKICHI, *Kogyo Kagaku Zasshi* 72, (9), 1969, p. 2018-2023, Japan.
(8) PIETROPAOLO, P. UGUAGLIATI, T. BOSCHI, B. CROCIANI, U. BELLUCO, *J. Catal.*, 18, (3), 1970, p. 388-342, Eng.

Laboratoire de Chimie organique appliquée,
Laboratoire associé au C. N. R. S. n° 81,
1, *rue Blaise-Pascal,*
Institut de Chimie,
67008 *Strasbourg-Cedex.*

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Synthèse de copolymères séquences polybutadiène-poly L glutamate de benzyle et étude structurale de leurs mésophases.* Note (*) de

MM. **Bruno Perly**, **André Douy** et **Bernard Gallot**, présentée par M. Georges Champetier.

Nous avons synthétisé, purifié et caractérisé des copolymères biséquencés polybutadiène-poly L glutamate de benzyle. Nous avons mis en évidence, par diffraction des rayons X et microscopie électronique, l'existence de mésophases à structure lamellaire pour les solutions concentrées de ces copolymères. Dans cette structure lamellaire, les chaînes polypeptidiques possèdent une conformation en hélice α, sont assemblées suivant un réseau hexagonal et sont repliées.

Afin d'obtenir des modèles simplifiés de protéines amphipatiques telles qu'on en rencontre dans les membranes, nous avons entrepris la synthèse et l'étude structurale de copolymères séquencés possédant une ou plusieurs séquences polypeptidiques ([1]). Dans cette Note, nous allons décrire les résultats obtenus avec les copolymères biséquencés polydiène-polypeptide.

I. SYNTHÈSE DES COPOLYMÈRES. — A. *Principe de la méthode.* — La méthode de synthèse que nous avons choisie consiste à préparer par polymérisation anionique un polymère isomoléculaire dont on utilise l'extrémité carbanionique afin d'introduire par des modifications chimiques appropriées une fonction amine primaire à l'une de ses extrémités pour l'employer ensuite comme promoteur macromoléculaire de la polymérisation d'un N carboxy anhydre d'α aminoacide (NCA).

Nous avons, par cette méthode, préparé les copolymères suivants : polybutadiène-poly L glutamate de benzyle (PB-PLGB), polybutadiène-poly L hydroxypropylglutamine, polybutadiène-poly L carbobenzoxylysine et polybutadiène-poly L lysine. Toutefois nous ne décrirons dans cette Note que la synthèse des copolymères PB-PLGB.

B. *Synthèse de copolymères* PB-PLGB. — Nous avons préparé la première séquence polybutadiène (PB) par polymérisation anionique sous vide, en solution dans le THF, à basse température (– 70°C) avec du cumylpotassium comme initiateur puis fixé à son extrémité une fonction alcool primaire par addition d'une molécule d'oxyde d'éthylène sur l'extrémité carbanionique du polybutadiène vivant. Nous avons ensuite transformé cette fonction alcool en fonction chloroformiate par action du phosgène en milieu aprotique (toluène). Puis nous avons fait réagir la fonction chloroformiate sur une diamine primaire (la métaxylidène diamine) pour obtenir un polybutadiène possédant une fonction amine primaire terminale. Nous avons enfin initié la polymérisation du NCA de L glutamate de benzyle par notre polybutadiène aminé ([2]) et obtenu un copolymère biséquencé PB-PLGB.

II. PURIFICATION, FRACTIONNEMENT ET CARACTÉRISATION DES COPOLYMÈRES PB-PLGB. — Nous commençons la purification de nos copolymères par une extraction sélective des homopolymères éventuellement présents. L'homopolybutadiène (PB) correspondant au PB qui n'a pas été aminé est extrait par un mélange (85/15 en volume) d'acétate d'éthyle et de méthanol. L'homo PLGB est extrait au DMF. Il faut toutefois noter que si le NCA a été recristallisé juste avant la polymérisation et si la polymérisation est conduite en milieu parfaitement anhydre on obtient seulement des traces d'homo PLGB.

Ensuite nous effectuons le fractionnement en dissolvant le copolymère dans un mélange 50/50 en volume de chloroforme et d'heptane et en utilisant le méthanol comme préci-

pitant. La figure 1 donne la courbe de fractionnement du copolymère BG 530 et celles des homopolymères correspondants. Les fractions obtenues contiennent entre 48 % (fraction 2) et 21 % (fraction 7) de PLGB. Comme la séquence PB est monodisperse ($M_w/M_n = 1.05$) seule la séquence PLGB est fractionnée.

III. ÉTUDE STRUCTURALE DES COPOLYMÈRES PB-PLGB. — A. *Étude des gels mésomorphes.* — En dissolvant nos copolymères PB-PLGB dans le dioxane ou dans différents solvants chlorés (le 1.2 dichloro éthane et le 2.3 dichloro 1 propène donnent les meilleurs résultats) nous avons obtenu des phases mésomorphes pour les concentrations en

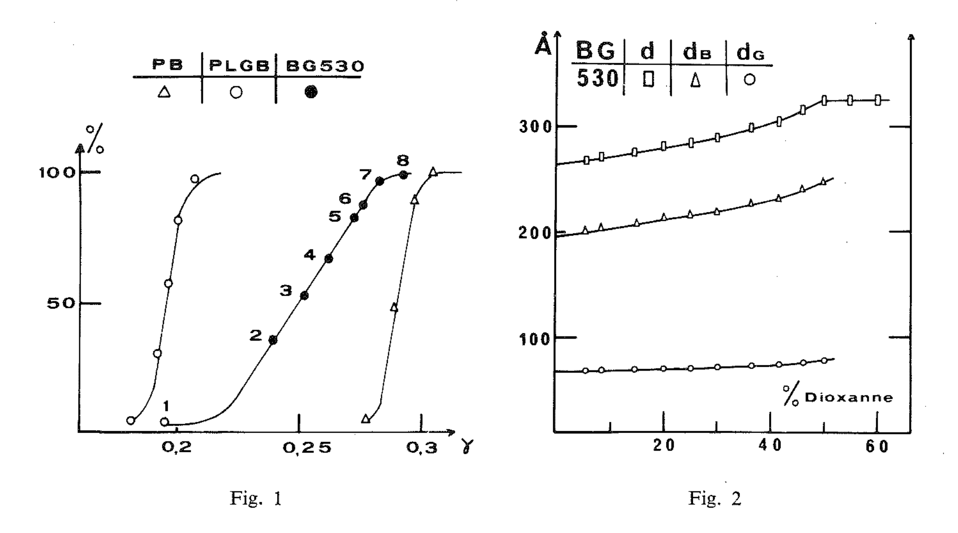


Fig. 1

Fig. 2

solvant inférieures à 60 % environ. L'étude par diffraction des rayons X aux petits angles de ces mésophases montre que la structure est toujours lamellaire (présence d'une série de raies fines d'espacements de Bragg dans le rapport 1, 2, 3, 4, 5 caractéristique d'un empilement de feuillets plans parallèles et équidistants) du moins pour les copolymères étudiés dont la composition en PLGB est comprise entre 20 et 75 %.

Nous avons porté, à titre d'exemple, dans la figure 2 l'évolution des paramètres structuraux du copolymère BG 530 qui contient 33 % de PLGB en fonction de la concentration en dioxane. Cette figure montre que si la concentration en solvant augmente :

— l'épaisseur totale d (rectangles) des feuillets augmente;

— l'épaisseur d_B (triangles) des lamelles contenant les séquences PB gonflées par 77 % du solvant augmente;

— l'épaisseur d_G (cercles) des lamelles contenant les séquences PLGB varie très peu.

Les valeurs de d_B et d_G ont été calculées à l'aide de formules basées sur des considérations géométriques simples [3] et pour un coefficient de partage du solvant $\varphi_{BP} = 0{,}77$ obtenu à partir de l'intensité des raies de diffraction [3] et de l'épaisseur des différentes lamelles mesurée sur les clichés de microscopie électronique.

B. *Étude des copolymères organisés.* — Par polymérisation de monomères chlorés (2.3 dichloro 1 propène par exemple), utilisés comme solvants préférentiels, nous avons transformé nos gels mésomorphes en copolymères organisés solides. L'étude en microscopie électronique de coupes minces, contrastées à l'osmium, de copolymères organisés [4]

confirme la structure lamellaire de nos copolymères PB-PLGB. La figure 3 donne un exemple de micrographie électronique et montre qu'un feuillet élémentaire de la structure lamellaire résulte bien de la superposition de deux couches : l'une d'épaisseur d_B (bandes noires) contenant les séquences PB contrastées à l'osmium, l'autre d'épaisseur d_G (bandes blanches) contenant les séquences PLGB. De plus les valeurs des paramètres structuraux déterminés par rayons X et microscopie électronique sont en bon accord (d_{RX} = 260 Å et d_{ME} = 240 Å pour un copolymère organisé obtenu à partir d'une solution du copolymère BG 530 dans 35 % de dichloropropène).

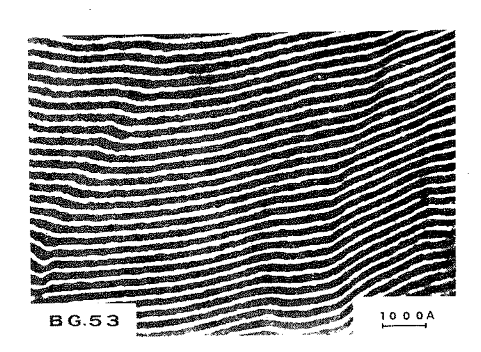


Fig. 3

C. *Conformation des chaînes polypeptidiques.* — L'étude par diffraction des rayons X aux grands angles de gels mésomorphes de copolymères PB-PLGB montre que dans la structure lamellaire les chaînes de PLGB sont sous forme d'hélice α et sont assemblées latéralement suivant une maille hexagonale (la configuration d'hélice α est confirmée par infrarouge et dichroïsme). De plus la comparaison de l'épaisseur d_G des lamelles de polypeptide à la longueur $\bar{L}$ de la chaîne de polypeptide calculée à partir du pas de l'hélice α et du degré moyen de polymérisation d'une part, la comparaison des surfaces spécifiques calculées à partir de l'épaisseur de la couche polybutadiène et du paramètre de la maille hexagonale du PLGB d'autre part, montrent que les chaînes de PLGB sont repliées.

Pour le copolymère BG 532 par exemple qui contient 48 % de PLGB :

d_G = 90 Å et $\bar{L} = h.\,\overline{dP} = 1{,}5 \times 108 = 162$ Å. Donc les chaînes de PLGB sont repliées une fois si elles traversent toute l'épaisseur d_G de la lamelle polypeptidique avant de se replier, et elles sont repliées deux fois si elles ne traversent que la moitié de l'épaisseur d_G avant de se replier comme c'est le cas des séquences polyoxyéthylène des copolymères polystyrène-polyoxyéthylène [5].

(*) Séance du 7 octobre 1974.

(1) B. Perly, A. Douy, B. Gallot, *International Symposium on Macromolecules*, Rio de Janeiro, juillet 1974, Preprint : section D (Biophysique), n° 6.2, p. 250.
(2) L. Reibel, *Thèse*, Strasbourg, juin 1972.
(3) M. Gervais, A. Douy, B. Gallot, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 391.
(4) A. Douy et B. Gallot, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 14, 1971, p. 191.
(5) M. Gervais et B. Gallot, *Makromol. Chemie*, 171, 1973, p. 157.

Centre de Biophysique moléculaire,
(C. R. N. S.),
avenue de la Recherche Scientifique,
45045 *Orléans-Cedex.*

CHIMIE DE COORDINATION. — *Basicité des complexes* ML_6 *et* $ML_5(CO)$ *dérivés des métaux* M *du groupe* VIA *sous la valence zéro et de ligands phosphorés* L : *mise en évidence par protonation.* Note (*) de MM. **René Mathieu** et **René Poilblanc**, présentée par M. Fernand Gallais.

L'étude de la protonation des dérivés ML_6 et $ML_5(CO)$ (avec M = Cr, Mo, W et L = $n\text{-}C_3H_7OPF_2$, $(CH_3O)_2PF$, $P(OCH_3)_3$) montre que l'addition d'un proton est d'autant plus facile que la basicité du ligand coordonné au métal augmente. De plus, pour les complexes protonés $[M(CO)[(P(OCH_3)_3]_5H]^+$ et $[M(P(OCH_3)_3)_6H]^+$ est mis en évidence un phénomène d'échange intramoléculaire des ligands.

Dans les complexes carbonyle mixtes $M(CO)_m L_n$, il est classiquement admis que le remplacement progressif des groupements carbonyle par les ligands phosphorés L, en général meilleurs donneurs σ qu'accepteurs π, a pour effet d'accroître la densité électronique « autour du métal M ». Il peut ainsi acquérir des propriétés basiques que l'on peut mettre en évidence, en particulier par des réactions de protonation [(1), (2)].

Les complexes du type ML_6 et $M(CO)L_5$ [avec M = Cr, Mo, W et L = $n\text{-}C_3H_7OPF_2$, $(CH_3O)_2PF$ et $P(OCH_3)_3$] récemment préparés (3) nous ont paru un matériau de choix pour approfondir cette question en égard aux variations de basicité du métal en fonction de la nature du ligand et à la localisation du proton. Il faut toutefois noter que les phosphines utilisées se classent parmi les moins basiques (4).

Nous avons fait agir l'acide trifluoroacétique sur les composés

$$\underset{(I)}{M(n\text{-}C_3H_7OPF_2)_6}, \qquad \underset{(II)}{M[(CH_3O)_2PF]_6},$$

$$\underset{(III)}{Mo[P(OCH_3)_3]_6} \quad \text{et} \quad \underset{(IV)}{M(CO)[P(OCH_3)_3]_5},$$

$$(M = Cr, Mo, W).$$

Nous avons observé en général la formation d'une huile brun rouge, à l'exception du cas des composés (I) qui restent totalement inertes et peuvent être récupérés inchangés après élimination de l'acide trifluoroacétique.

On sait que les complexes issus d'une protonation sont généralement peu stables et très sensibles à l'oxydation (5). Aussi sont-ils souvent identifiés spectrographiquement en particulier grâce à l'observation de signaux de RMN protonique en champ fort par rapport au tétraméthylsilane, caractéristiques d'un noyau d'hydrogène lié à un métal de transition (5).

Pour notre part, nous avons toujours utilisé cette méthode sauf dans les cas des composés obtenus par action de l'acide trifluoroacétique sur $Cr(CO)[P(OCH_3)_3]_5$ et sur les complexes (II) qui se décomposent en donnant des espèces paramagnétiques.

En ce qui concerne les dérivés issus de $Mo(CO)[P(OCH_3)_3]_5$ et $W(CO)[P(OCH_3)_3]_5$ on note effectivement en champ fort la présence d'un signal qui est d'ailleurs un sextuplet. Cette observation montre que le proton est couplé de manière identique avec cinq noyaux de phosphore et prouve que la réaction a lieu sans départ de phosphite triméthylique.

De la même façon le spectre en champ fort du complexe protoné dérivant de $Mo[P(OCH_3)_3]_6$ est un septuplet résultant du couplage avec six noyaux de phosphore équivalents.

Cet ensemble d'observations, montrant que le proton est également couplé avec les ligands phosphorés du complexe, est assez surprenant et parait difficile à expliquer en l'absence d'un phénomène d'échange autour du métal.

Nous avons donc étudié les spectres protoniques à température variable de +38° à −80°C à 60 MHz. A cette dernière température, nous avons observé un élargissement des signaux mais l'échange n'est pas suffisamment ralenti pour révéler une structure limite. Une observation semblable a déjà été faite pour des dérivés voisins du type $[\pi\text{-}C_6H_6Mo(PA_3)_3H]^+$ [6].

Dans les composés obtenus, par suite du transfert de charge du métal vers l'hydrogène on peut s'attendre à une diminution de la rétrocoordination des électrons du métal vers le groupement carbonyle. De fait, on observe bien, en spectrographie infrarouge, pour les dérivés protonés issus de $Mo(CO)[P(OCH_3)_3]_5$ et $W(CO)[P(OCH_3)_3]_5$, une forte bande d'extension CO aux environs de 1 900 cm^{-1} correspondant à une augmentation de fréquence de 60 cm^{-1} environ par rapport au dérivé non protoné.

TABLEAU

Paramètres spectrographiques RMN et infrarouge des complexes protonés

	τ OCH_3 (10^{-6})	τ H (10^{-6})	$^2J_{PH}$ (Hz)	ν CO
$[Mo(CO)[P(OCH_3)_3]_5H]^+$	6,25	16,83	38	1 900
$[W(CO)[P(OCH_3)_3]_5H]^+$	6,25	16,49	42,5	1 903
$[Mo[P(OCH_3)_3]_6H]^+$	6,34	16,11	40	–

Or, on sait que dans une série isoélectronique une variation de la charge du métal d'un électron provoque une variation de fréquence CO de l'ordre de 100 cm^{-1} [7]. On peut donc raisonnablement attribuer aux complexes protonés les formules

$$[M(CO)[P(OCH_3)_3]_5H]^+ CF_3COO^- \quad \text{et} \quad [Mo[P(OCH_3)_3]_6H]^+ CF_3COO^-.$$

Nous avons rassemblé dans le tableau l'ensemble des observations spectrographiques faites sur les complexes protonés étudiés.

En conclusion, la protonation des trois complexes

$$Mo[P(OCH_3)_3]_6, \quad Mo(CO)[P(OCH_3)_3]_5 \quad \text{et} \quad W(CO)[P(OCH_3)_3]_5$$

a été mise en évidence. Dans le cas des autres complexes à ligands moins basiques, nous avons observé soit la formation d'une forme protonée trop instable pour être étudiée (cas des composés II) soit l'absence de toute réaction (cas des composés I).

(*) Séance du 21 octobre 1974.

(1) J. C. Kotz et D. G. Pedrotty, *Organometal. Chem. Rev.*, A, 4, 1969, p. 479.
(2) D. F. Shriver, *Accounts Chem. Res.*, 3, 1970, p. 231.
(3) R. Mathieu et R. Poilblanc, *Inorg. Chem.*, 11, 1972, p. 1858.
(4) F. A. Cotton, *Inorg. Chem.*, 3, 1964, p. 702.
(5) E. L. Muetterties, *Transition metal hydrides*, M. Dekker, New York, 1971.
(6) M. L. H. Green, L. C. Mitchard et W. E. Silverthorn, *J. Chem. Soc.*, A, 1971, p. 2929.
(7) W. F. Edgell, J. Huff, J. Thomas, H. Lehman, C. Angell et G. Asato, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1963, p. 1254.

Laboratoire de Chimie de Coordination
du C. N. R. S.,
B. P. n° 4142,
31030 *Toulouse-Cedex.*

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure cristalline d'un antibiotique : la rifampicine* ($C_{43}\ N_4\ O_{12}\ H_{58}$, $5H_2O$). Note (*) de MM. **Jean-Claude Colleter**, **Michel Gadret**, **Michel Goursolle** et **Jean-Michel Leger**, présentée par M. Jean Wyart.

Cristal orthorhombique, groupe spatial P 2_1 2_1 2_1 avec a = 17,508 Å b = 19,943 Å, c = 13,869 Å, Z = 4. Position des atomes déterminée à partir de 3 500 réflexions des rayons X. Les molécules d'eau assurent la cohésion cristalline.

Streptomyces mediterranei fournit un groupe d'antibiotiques : les rifamycines. D'autres dérivés des rifamycines ont été chimiquement synthétisés.

Ces composés diffèrent essentiellement par leur activité antibiotique.

La structure chimique de quelques rifamycines a été décrite mais à partir de la structure cristalline de dérivés *p*-iodanilidine qui ne sont pas utilisés en thérapeutique (1).

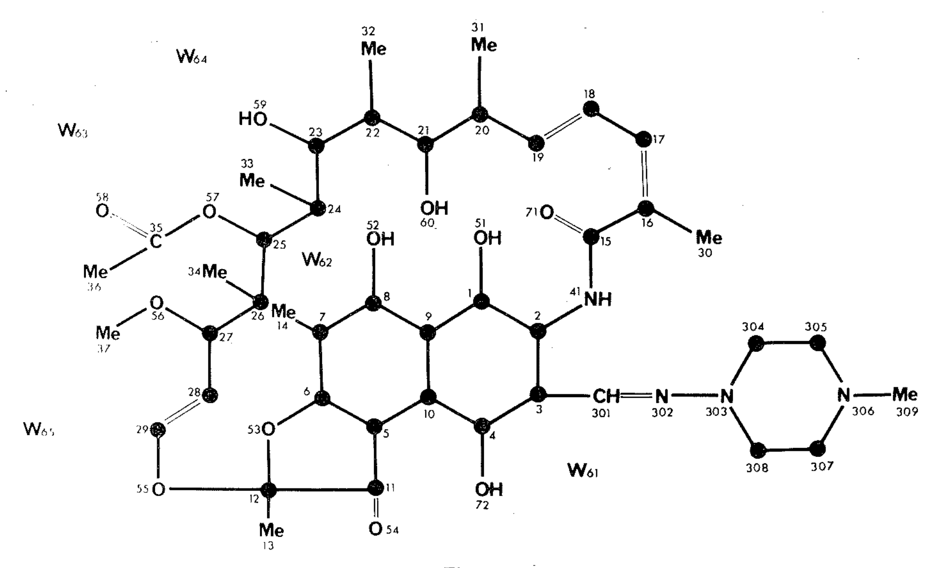


Fig. 1

Le mécanisme d'action des rifamycines étant connu [(3), (4)], il est intéressant de déterminer quelle est la partie de la molécule responsable de l'activité.

Pour cette raison, la connaissance de la structure tridimensionnelle de la rifampicine, qui est une rifamycine utilisée en médecine humaine, paraît être très importante.

La rifampicine a été cristallisée à partir d'une solution eau-éthanol avec cinq molécules d'eau de cristallisation. Très instable, le cristal a été monté dans un tube en présence d'huile de paraffine.

Groupe orthorhombique P 2_1 2_1 2_1 ; Z = 4; a = 17,508 Å; b = 19,943 Å; c = 13,869 Å; Densité mesurée D_m = 1,18; Densité calculée D_c = 1,20; 3 500 reflexions indépendantes ont été mesurées sur un diffractomètre 3 cercles « Siemens ».

La structure a été déterminée par les méthodes directes en utilisant le programme MULTAN ([2]). Une première synthèse de Fourier avec 500 facteurs de structure normalisés a montré la position des cycles (partie rigide).

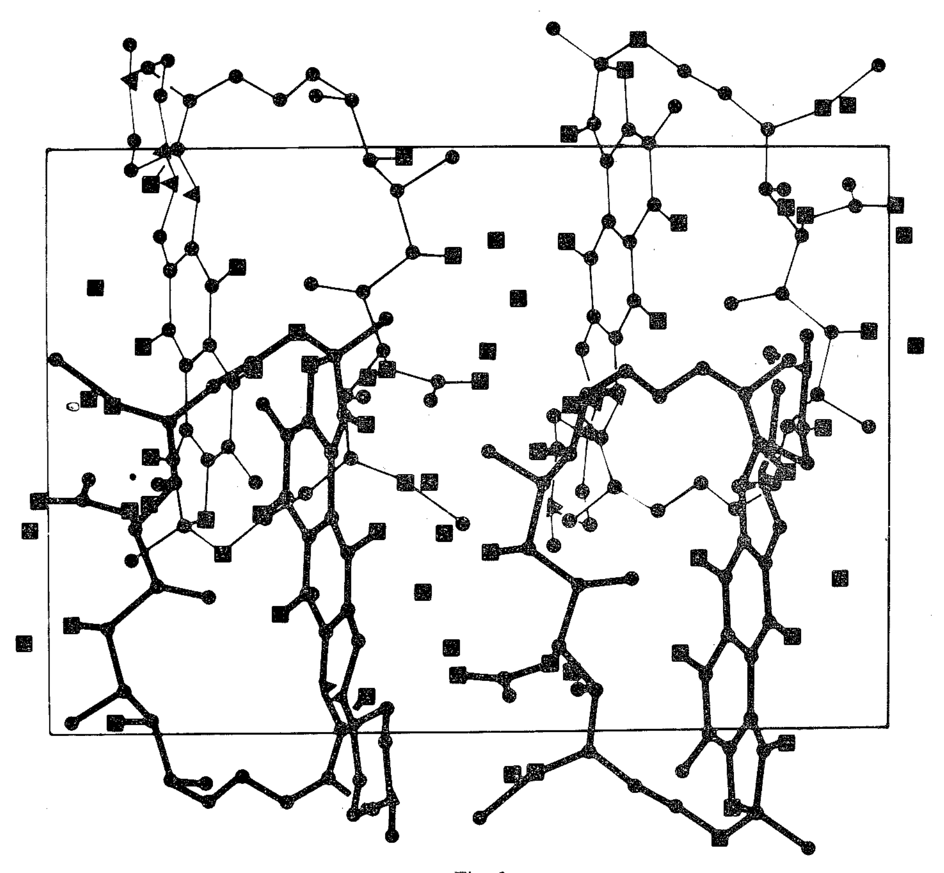


Fig. 2

Les phases obtenues avec ces 27 atomes ont été affinées avec la formule de la tangente. Une nouvelle synthèse de Fourier a donné alors les positions de tous les atomes. A ce niveau un calcul de facteurs de structure donne un R de 0,42. Une fonction différence a révélé les cinq molécules d'eau de cristallisation. L'affinement des positions atomiques et des coefficients d'agitation thermique isotrope conduit à un R de 0,15 (tableau). Les positions de 55 atomes d'hydrogène, localisés après une fonction différence, ont été, ensuite, incluses dans la suite de l'affinement.

La valeur finale du R est 0,0594. La figure 1 représente la molécule et la figure 2 la projection de la structure suivant l'axe $\vec{a}$.

Cohésion cristalline. — Les cinq molécules d'eau de cristallisation sont responsables de la cohésion cristalline. Des liaisons hydrogène lient ces molécules entre elles (O (62)- - -O (63) 2,87 Å; O (62)- - -O (65) 2,92 Å; O 63)- - -O (64) 2,70 Å, etc.) et d'autres lient ces molécules d'eau à la rifampicine (O (62)- - -O (52) 2,81 Å, etc.).

TABLEAU

Paramètres atomiques

	X	Y	Z	B 11	B 22	B 33	B 12	B 13	B 23
C (1).....	.3148	.1972	.2396	23	24	48	6	− 8	2
C (2).....	.3716	.1736	.1775	26	25	39	− 3	− 9	3
C (3).....	.4415	.1496	.2126	25	18	48	− 1	− 2	− 1
C (4).....	.4509	.1434	.3123	23	19	48	5	− 7	2
C (5).....	.4035	.1630	.4806	24	18	39	3	− 4	− 2
C (6).....	.3442	.1885	.5385	28	19	41	− 7	1	1
C (7).....	.2776	.2150	.5081	27	24	45	5	7	− 7
C (8).....	.2671	.2190	.4058	24	22	51	3	− 6	− 3
C (9).....	.3264	.1924	.3407	26	19	46	0	− 2	− 2
C (10)....	.3956	.1649	.3760	24	17	44	0	− 4	1
C (11)....	.4636	.1459	.5417	29	17	45	2	3	− 4
C (12)....	.4386	.1582	.6447	28	21	42	− 1	−15	7
C (13)....	.4354	.0959	.7052	43	24	50	− 2	−13	14
C (14)....	.2180	.2436	.5738	32	36	56	12	9	1
C (15)....	.2992	.1565	.0278	26	27	43	3	3	0
C (16)....	.3008	.1711	−.0793	22	35	48	1	−14	− 2
C (17)....	.3341	.2256	−.1193	30	35	46	− 2	− 2	5
C (18)....	.3779	.2789	−.0730	32	28	48	8	0	4
C (19)....	.4294	.3144	−.1198	32	33	50	− 1	4	1
C (20)....	.4904	.3594	−.0776	33	24	58	0	11	7
C (21)....	.4742	.3810	.0257	31	27	46	3	9	14
C (22)....	.5399	.4152	.0774	28	21	61	2	− 3	17
C (23)....	.5234	.4321	.1827	33	22	53	−11	− 3	9
C (24)....	.5067	.3739	.2521	37	21	51	−12	−10	9
C (25)....	.5125	.3985	.3568	33	21	51	−12	−10	9
C (26)....	.4698	.3531	.4295	36	23	56	−10	−19	11
C (27)....	.5036	.3562	.5306	36	20	46	0	− 3	− 3
C (28)....	.4701	.3046	.5970	35	19	52	− 4	− 3	0
C (29)....	.5139	.2579	.6353	36	22	47	− 6	− 4	3
C (30)....	.2600	.1189	−.1385	41	47	54	−27	− 8	−19
C (31)....	.5671	.3219	−.0880	37	36	68	6	16	−13
C (32)....	.5691	.4775	.0237	40	27	71	− 8	18	15
C (33)....	.5566	.3118	.2352	58	23	64	− 5	−13	15
C (34)....	.3856	.3696	.4265	38	39	77	−17	−14	18
C (35)....	.6251	.4609	.4068	44	22	93	−14	−32	9
C (36)....	.7051	.4546	.4335	53	33	121	−14	−38	0
C (37)....	.5455	.4381	.6459	77	37	81	−21	−52	−34
N (41)....	.3605	.1803	.0764	25	29	38	− 2	− 5	4
O (51)....	.2522	.2261	.2028	32	31	60	19	−19	6
O (52)....	.2079	.2466	.3704	31	37	60	26	− 1	− 7
O (53)....	.3621	.1860	.6350	31	27	34	1	2	2
O (54)....	.5301	.1250	.5243	30	30	50	13	− 9	−10
O (55)....	.4864	.2050	.6918	37	22	41	− 4	− 9	5
O (56)....	.4912	.4232	.5695	61	21	75	− 6	−21	−12
O (57)....	.5936	.4014	.3807	35	21	57	−11	− 8	11
O (58)....	.5896	.5116	.4060	59	22	204	−10	−71	− 1
O (59)....	.4582	.4771	.1910	38	23	60	− 1	− 2	5
O (60)....	.4080	.4236	.0218	31	34	63	6	− 1	− 3
O (61)....	.2104	.0570	.2390	165	72	159	−47	119	11
O (62)....	.1689	.3821	.3955	44	38	96	6	35	5
O (63)....	.1576	.5223	.3532	116	57	82	51	28	− 4

	X	Y	Z	B 11	B 22	B 33	B 12	B 13	B 23
O (64)....	.1420	.5319	.1602	97	49	112	35	−29	−20
O (65)	.2081	.4533	.5727	185	77	236	13	−89	−61
O (71)....	.2471	.1245	.0627	29	34	58	− 9	2	7
O (72)....	.5183	.1144	.3412	27	29	51	15	−11	0
C (301)...	.5072	.1335	.1530	27	23	48	2	2	− 6
N (302)...	.5126	.1555	.0658	23	27	50	− 2	5	− 3
N (303)...	.5792	.1463	.0133	22	30	48	0	1	3
C (304)...	.5600	.1360	−.0882	25	33	51	8	7	1
C (305)...	.6305	.1441	−.1480	31	35	57	4	2	7
N (306)...	.6907	.0970	−.1177	23	38	53	10	4	5
C (307)...	.7078	.1073	−.0138	32	60	55	21	− 4	−10
C (308)...	.6368	.1011	.0457	36	48	61	21	− 5	9
C (309)...	.7604	.1034	−.1767	32	51	68	13	18	3

Ce réseau de liaison hydrogène localisées sur le côté de la partie rigide est en accord avec l'hypothèse de Wehrli et Staehelin (4) qui ont montré que « cette partie de la molécule est responsable de la formation du complexe avec la RNA polymérase ».

(*) Séance du 7 octobre 1974.

(1) M. Bruffani, W. Fedeli, G. Giacomello et A. Vaciago, *Experientia*, 20, 1964, p. 339.
(2) P. Germain, P. Main et M. M. Woolfson, *Acta Cryst.*, B 26, 1970, p. 274.
(3) W. Wehrli, F. Knüsel, K. Schmid et M. Staehelin, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S.*, 61, 1968, p. 667.
(4) W. Wehrli et M. Staehelin, *Biochim. Biophys. Acta*, 182, 1969, p. 24-29.

Laboratoire de Chimie analytique,
Faculté de Pharmacie,
Université de Bordeaux II,
91, *rue Leyteire,*
33000 *Bordeaux;*
Laboratoire de Cristallographie
et de Physique cristalline
associé au C. N. R. S.,
Université de Bordeaux I,
351, *Cours de la Libération,*
33405 *Talence.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur une nouvelle famille de siliciures ternaires de formule générale* TT'_4Si_3 (T = Ti, Nb, Ta; T' = Fe, Co, Ni). Note (*) de MM. **Jean Steinmetz, Jean-Marie Albrecht** et **Bernard Malaman**, présentée par M. Georges Chaudron.

Cinq siliciures ternaires isotypes ont été identifiés dans les systèmes suivants : Ti-T'-Si (T' = Fe, Co, Ni), Nb-Co-Si et Ta-Co-Si. Ils cristallisent dans le système hexagonal avec des paramètres *a* et *c* voisins de 17 et 8 Å respectivement. Cinq groupes d'espace sont possibles: P 6 2 2, P 6 *m m*, P $\bar{6}$ 2 *m*, P $\bar{6}$ *m* 2 et P 6/*m m m*.

La formule de ces phases est difficile à définir en raison du volume important de leur maille élémentaire; la plus simple, TT'_4Si_3, a été retenue.

Nous avons signalé récemment l'existence d'un siliciure ternaire de niobium-cobalt dont la formule brute : $Nb_{14}Co_{50}Si_{36}$, avait été déterminée par analyse à la microsonde électronique ([1]).

En substituant le tantale ou le titane au niobium et le fer ou le nickel au cobalt, nous avons identifié quatre autres phases isotypes qui répondent probablement à la formule générale TT'_4Si_3.

Deux d'entre elles, $TaCo_4Si_3$ et $TiCo_4Si_3$, ont été obtenues sous forme de monocristaux par recuit de poudres à 1 200°C, dans des ampoules de quartz contenant du tétrachlorure de silicium sous une pression de 0,4 atm environ. Les deux autres, $TiFe_4Si_3$ et $TiNi_4Si_3$, n'ont été préparées qu'à l'état divisé, par réaction de poudres à 1 000 et 850°C respectivement.

L'étude des cristaux a abouti à des résultats analogues à ceux que nous avions obtenus précédemment avec $NbCo_4Si_3$:

– symétrie hexagonale;

– paramètres *a* et *c* voisins de 17 et 8 Å respectivement;

– cinq groupes d'espace possibles d'après l'étude des strates du réseau réciproque : P 6 2 2, P 6 *m m*, P $\bar{6}$ 2 *m*, P $\bar{6}$ *m* 2 et P 6/*m m m*.

Les clichés de poudre de $TiFe_4Si_3$ et $TiNi_4Si_3$ sont très voisins de celui de $TiCo_4Si_3$ et nous les avons indexés par comparaison.

TABLEAU

T T'..........	Fe	Co	Ni
Ti................	*a* = 17,206 Å *c* = 7,981 Å d_m = 6,03	*a* = 17,001 Å *c* = 7,950 Å d_m = 6,44	*a* = 17,173 Å *c* = 7,861 Å d_m = 6,36
Nb................	– – –	*a* = 17,182 Å *c* = 7,918 Å d_m = 7,11	– – –
Ta................	– – –	*a* = 17,109 Å *c* = 7,902 Å d_m = 8,71	– – –

Les paramètres cristallins des cinq siliciures ont été affinés par une méthode de moindres carrés en utilisant les distances réticulaires mesurées sur un cliché de poudre. Leurs valeurs et celles des densités sont regroupées dans le tableau. Le paramètre *c* des phases TiT'_4Si_3 diminue régulièrement du fer au nickel mais c'est le siliciure de cobalt qui a le paramètre *a* le plus faible et la densité la plus élevée.

Ces siliciures TiT'_4Si_3 sont probablement les phases ternaires τ_3 signalées par V. Ya Markiv et coll. [(2), (4)], avec les formules brutes suivantes : $Ti_{12}Fe_{52}Si_{36}$, $TiCo_3Si_2$ et $Ti_{14}Ni_{49}Si_{37}$. Ayant étudié un monocristal de $TiCo_3Si_2$, cet auteur avait également conclu à une symétrie hexagonale, avec un paramètre $a = 16,97$ Å voisin de celui que nous avons trouvé, mais un paramètre $c = 31,79$ Å, quatre fois plus grand.

La mesure des densités de ces phases, par picnométrie liquide, nous incite d'ailleurs à choisir la formule simple TT'_4Si_3 plutôt que TT'_3Si_2. Dans cette hypothèse, le calcul du nombre de motifs par maille conduit à des valeurs très voisines du nombre entier : $Z = 21$. Les phases étudiées pourraient tout de même avoir une formule plus compliquée en raison du volume important de leur maille élémentaire.

Il ne semble pas exister de phase isotype dans les systèmes Nb (Ta)-Fe (Ni)-Si.

Les études cristallographiques ont été réalisées au laboratoire de Minéralogie et Cristallographie de l'Université de Nancy I (E. R. A. n° 162, Professeur J. Protas).

(*) Séance du 16 septembre 1974.

(1) J. Steinmetz, J. M. Albrecht et B. Malaman, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 773.

(2) V. Ya Markiv, L. A. Lysenko et E. I. Gladyshevsky, *Izvest. Akad. Nauk S. S. S. R. Neorg. Mat.*, 11, 1966, p. 1980.

(3) V. Ya Markiv, E. I. Gladyshevsky et T. I. Fedoruk, *Metally*, 3, 1966, p. 118.

(4) V. Ya Markiv, E. I. Gladyshevsky, P. I. Kripyakevich et T. I. Fedoruk, *Izvest. Akad. Nauk S. S. S. R., Neorg. Mat.*, 7, 1966, p. 1317.

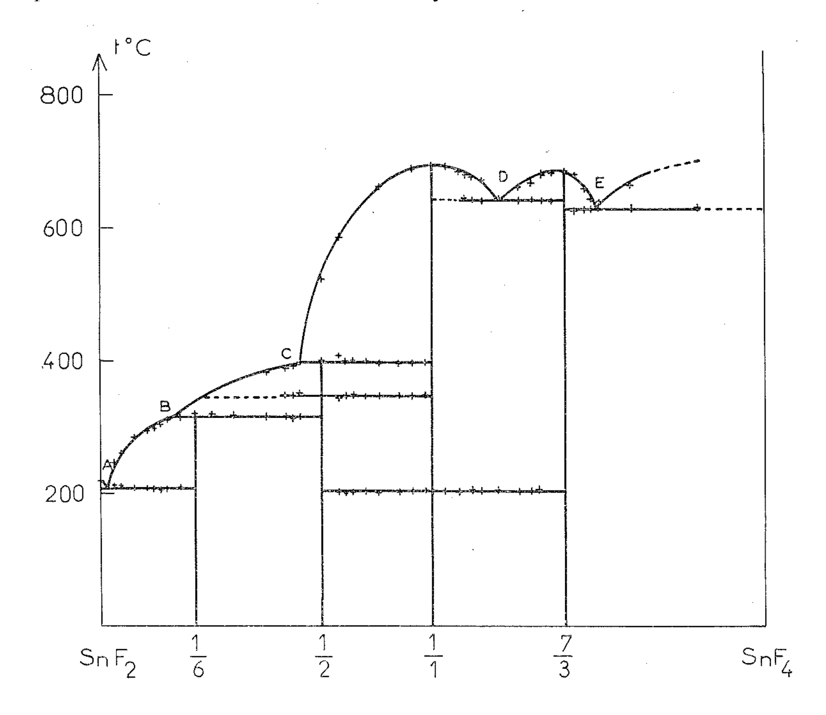
Laboratoire de Chimie du Solide associé au C. N. R. S. n° 158,
Service de Chimie minérale B,
Case officielle n° 140,
54037 *Nancy-Cedex*.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur quelques nouveaux fluorures d'étain.* Note (*) de M. **René Sabatier**, Mlle **Anne-Marie Hebrard** et M. **Jean-Claude Cousseins**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude du système binaire SnF_2-SnF_4, par analyse thermique différentielle et radio-cristallographie, a permis la mise en évidence de trois composés inédits : Sn_7F_{16}, Sn_2F_6 et $Sn_{10}F_{34}$. Nous avons également retrouvé le composé Sn_3F_8 signalé récemment (1). Sn_7F_{16} et Sn_3F_8 donnent une réaction péritectique, Sn_2F_6 et $Sn_{10}F_{34}$ fondent sans décomposition. Sn_3F_8 et Sn_2F_6 présentent une transition polymorphique réversible respectivement à 346 et 202°C; la variété « haute température » de Sn_2F_6 cristallise dans le système cubique simple.

L'hygroscopicité et l'extrême volatilité du tétrafluorure d'étain expliquent que le système SnF_2-SnF_4 n'ait fait l'objet d'aucune étude jusqu'ici.

La mise au point, au laboratoire, de creusets réactionnels parfaitement étanches, utilisés en analyse thermique différentielle et également pour les réactions dans l'état solide, nous a permis de mener à bien l'étude de ce système.



SnF_2 est un produit commercial de pureté supérieure à 99 %.

SnF_4 est préparé par action d'un courant de fluor anhydre sur l'oxyde d'étain SnO à 350°C pendant 4-5 h. Un recuit, dans les mêmes conditions opératoires, permet d'obtenir un tétrafluorure de meilleure pureté.

Les mélanges de fluorures sont broyés intimement en boîte à gants sous atmosphère d'azote sec.

Les expériences d'analyse thermique différentielle sont effectuées sous azote sec à partir des mélanges préalablement recuits. Chaque échantillon à étudier est placé dans un creuset en platine avec rebord sur lequel s'adapte parfaitement un couvercle. Ce creuset réactionnel est lui-même logé dans un corps de nickel muni d'un couvercle qui se visse. Le joint étanche platine-platine, réalisé par compression, au niveau du creuset réactionnel et de son couvercle lorsque l'on ferme, en le vissant, le creuset récepteur, permet à l'échantillon d'éviter toute volatilisation et tout contact avec l'atmosphère ambiante.

Dans ces conditions opératoires, nous avons pu établir le diagramme des équilibres liquide-solide de ce système, depuis SnF_2 jusqu'à la composition correspondant à 90 moles SnF_4 % pour les branches du solidus et jusqu'à une composition de 80 moles SnF_4 % pour les branches de liquidus (*fig.*).

TABLEAU

Sn_7F_{16}				$Sn_{10}F_{34}$			
d (Å)	I	*d* (Å)	I	*d* (Å)	I	*d* (Å)	I
4,458	15	1,990	38	6,154	8	2,416	13
3,619	92	1,936	6	5,639	8	2,349	7
3,596	100	1,908	8	4,957	7	2,304	5
3,414	83	1,886	5	4,691	7	2,263	7
3,241	91	1,864	21	4,480	42	2,224	14
3,005	11	1,836	6	4,107	85	2,083	28
2,877	3	1,822	3	3,969	100	2,048	43
2,546	35	1,789	12	3,798	46	2,038	42
2,333	4	1,774	21	3,522	42	2,024	53
2,313	4	1,752	28	3,356	38	1,989	66
2,232	6	1,702	4	3,338	14	1,902	5
2,183	27	1,654	3	3,285	26	1,875	50
2,129	5	1,636	3	3,175	22	1,825	20
2,090	19	1,605	15	3,108	44	1,758	12
2,046	22	1,524	3	3,027	12	1,689	7
2,033	33	1,496	5	2,970	21	1,629	28
				2,908	17	1,624	20
				2,801	13	1,595	13
				2,702	14	1,577	13
				2,649	17	1,563	14
				2,543	5	1,524	13
				2,458	9		

Les réactions de synthèse dans l'état solide sont réalisées sous atmosphère d'azote sec soit en ampoules d'or scellées, soit dans des creusets réactionnels en platine équipés d'un système de fermeture analogue à celui des creusets d'analyse thermique différentielle. Les températures de préparation s'échelonnent de 250 à 600°C suivant la teneur des mélanges en SnF_4. Les deux procédés conduisent aux mêmes résultats.

Nous avons mis en évidence quatre composés de rapports molaires SnF_4/SnF_2 : 1/6, 1/2, 1/1 et 7/3. Ceux-ci correspondent aux formules : Sn_7F_{16}, Sn_3F_8, Sn_2F_6 et $Sn_{10}F_{34}$.

Sn_7F_{16}. — Il se décompose à 316°C par réaction péritectique en Sn_3F_8 et en un liquide B (89 moles SnF_2 %) et forme un eutectique A avec SnF_2 à 208°C pour 99,5 moles SnF_2 %.

Sn_3F_8. — Il se décompose également par réaction péritectique à 398°C en Sn_2F_6 et en un liquide C (70 moles SnF_2 %). Ce composé, de structure monoclinique (1), présente une transformation polymorphique réversible à 346°C. La variété « haute température » n'a pas pu être obtenue par trempe et son étude radiocristallographique, à la chambre haute température, s'est révélée irréalisable du fait de l'hygroscopicité du produit et de son point de transformation relativement élevé.

Sn_2F_6. — Il fond sans décomposition à 690°C et présente un eutectique D avec $Sn_{10}F_{34}$ à 640°C pour 40 moles SnF_2 %. Ce composé présente également une transformation polymorphique réversible à 202°C. La variété « haute température » n'a pu être isolée par trempe. Par contre son étude, par diffraction X à la chambre haute température, à l'aide d'un porte-échantillon mis au point au Laboratoire, a permis de lui attribuer la structure cubique simple avec un paramètre de maille $a = 4{,}145 \pm 0{,}002$ Å.

$Sn_{10}F_{34}$. — Il fond congruemment à 683°C et donne un eutectique E avec SnF_4 à 626°C pour 26,5 moles SnF_2 %.

Excepté Sn_3F_8, « basse température », dont la structure est connue (1), les composés Sn_7F_{16}, Sn_2F_6, variété « basse température » et $Sn_{10}F_{34}$ ne possèdent pas, à notre connaissance, de structures isotypes de celles de composés déjà existants.

Nous nous efforçons actuellement de préparer des monocristaux de ces différents composés en vue de déterminer leur structure cristalline.

Les diffractogrammes des composés Sn_7F_{16} et $Sn_{10}F_{34}$ sont donnés dans le tableau.

(*) Séance du 7 octobre 1974.

(1) M. F. A. Dove, R. King, Trevor et J. King, *J. Chem. Soc. chim. Comm.*, 24, 1973, p. 944.

Université de Clermont-Ferrand,
U. E. R. Sciences exactes et naturelles,
Laboratoire de Chimie minérale 3,
Complexe Scientifique des Cézeaux,
B. P. n° 45,
63170 *Aubière.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Influences de la nature des charbons sur les réactions de formation d'oxychlorures de molybdène.* Note (*) de MM. **Jean-Louis Bernard**, **Michel Camelot** et **Jean-Louis Taverdet**, présentée par M. Georges Champetier.

L'action du chlore sur le trioxyde ou le dioxyde de molybdène en présence d'un graphite conduit à l'obtention de MoO_2Cl_2 seul jusqu'à environ 600°C, tandis qu'en présence d'un charbon actif il se forme MoO_2Cl_2 et $MoOCl_4$ dès 300 ou 250°C selon l'oxyde. De plus, il est possible d'obtenir $MoOCl_4$ en faisant réagir le chlore sur MoO_2Cl_2 en présence de substances carbonées : la température de début de réaction et le rendement sont fonctions de la nature du charbon. D'une façon générale, les oxychlorures de molybdène apparaissent à des températures de plus en plus basses selon que l'on opère en présence de graphite, d'un noir de carbone — le sphéron 6 — ou d'un charbon actif.

Une méthode très générale d'obtention d'halogénures ou d'oxyhalogénures à partir d'un oxyde a été proposée pour la première fois par Œrsted en 1825. Elle consiste à faire agir l'halogène sur l'oxyde mélangé à une substance carbonée.

Cependant, les produits de la réaction peuvent être différents selon la nature du charbon employé.

Ainsi, M. Camelot et C. Morpain ([1]) ont signalé que l'action du brome sur le trioxyde de molybdène conduit à l'obtention de MoO_2Br_2 en présence de graphite tandis qu'il se forme MoO_2Br_2 et $MoOBr_3$ en présence d'un charbon actif.

De la même façon, un groupe de chercheurs japonais ([2]) a montré qu'il est possible d'obtenir $MoOCl_4$, MoO_2Cl_2 et même $MoCl_5$ par réaction entre le chlore et MoO_3 mélangé à un charbon actif, alors que Ruff et Eisner ([3]) opérant avec du graphite ne signalaient que l'obtention de MoO_2Cl_2.

Il nous a donc paru intéressant de rechercher l'influence de la nature du charbon sur le déroulement des réactions de formation d'oxychlorures de molybdène, MoO_2Cl_2 et $MoOCl_4$, ceci en vue de préciser ultérieurement le rôle des charbons dans ces mêmes réactions. Dans ce but, nous avons étudié, plus particulièrement, l'action du chlore sur le trioxyde MoO_3, sur le dioxyde MoO_2 et enfin sur le dioxydichlorure en présence de divers charbons.

Nous avons choisi arbitrairement d'utiliser trois types distincts de substances carbonées :

- un graphite, le graphite « Carlo Erba » pur à 99 %;
- un noir de carbone, le sphéron 6, dont les propriétés physicochimiques ont fait l'objet de nombreuses recherches. C'est un produit de la « Société G. L. Cabot »;
- un charbon actif particulier : le charbon actif « BDH » vendu sous la dénomination : « Activated charcoal powder for decolorising purposes ».

Les oxydes de molybdène utilisés et le chlore sont des produits commerciaux.

Action du chlore sur MoO_2 ou MoO_3 mélangés ou non a divers charbons. — Les expériences réalisées consistent à faire passer le chlore purifié sur un mélange d'oxyde et de charbon préalablement séché sous courant d'azote anhydre, le mélange étant porté à des températures variables. Dans ces conditions, les oxychlorures obtenus se déposent sur les parties froides du tube à réaction : après sublimation, MoO_2Cl_2 se dépose sous forme de cristaux jaune pâle, tandis que $MoOCl_4$ apparaît comme un solide vert noir.

Les principaux résultats obtenus au cours de cette étude sont résumés dans le tableau I. Ce tableau indique, selon l'oxyde, la nature de l'oxychlorure formé et sa température d'apparition.

TABLEAU I

Oxyde	Charbon	T° initiale de formation MoO_2Cl_2 (°C)	T° initiale de formation $MoOCl_4$ (°C)
MoO_2.......	0	190	600
	Graphite	190	600
	Sphéron 6	190	350
	Charbon actif	190	230
MoO_3.......	0	530	non observé
	Graphite	350	600
	Sphéron 6	200	410
	Charbon actif	180	300

De ces résultats, il ressort essentiellement :

— que la température de début de formation de MoO_2Cl_2 est toujours 190°C lorsque l'on part de MoO_2, mélangé ou non à des charbons. Le carbone, et *a fortiori* la nature de la substance carbonée, ne semblent donc pas avoir d'incidence sur la formation de MoO_2Cl_2 à partir de cet oxyde;

— qu'au contraire, quand on part de MoO_3, la température initiale de formation de MoO_2Cl_2 diffère selon que l'on opère en présence de substance carbonée ou non et selon la nature de cette dernière. Ainsi, cet oxychlorure apparaît dès 180°C lorsqu'on utilise le charbon actif, alors qu'il faut une température de 530°C en l'absence de charbon;

— que $MoOCl_4$, contrairement à MoO_2Cl_2, n'apparaît pas quel que soit le mélange réactionnel solide. On ne l'a jamais obtenu à partir du trioxyde seul. De plus, la formation de $MoOCl_4$ semble dépendre plus de la nature des charbons que celle de MoO_2Cl_2, et ceci quel que soit l'oxyde de départ. En particulier, dans la formation de cet oxychlorure, l'action du charbon actif se distingue nettement de celle du sphéron 6 : tandis que le charbon actif permet l'apparition de $MoOCl_4$ à 230 ou 300°C selon l'oxyde, le sphéron 6 ne favorise la formation de cet oxychlorure que vers 350 ou 410°C;

— que le graphite ne joue pas de rôle fondamental dans la formation de $MoOCl_4$: en effet, le graphite réduit MoO_3 en MoO_2 dès 500°C et on obtient $MoOCl_4$ à 600°C que l'on parte de MoO_3 ou de MoO_2 mélangés au graphite ou que l'on parte de MoO_2 seul.

Donc, d'une façon générale, on peut dire que la nature des charbons a une influence déterminante dans le déroulement de la plupart de ces réactions. Dans le cas présent, nous avons constaté que la formation de MoO_2Cl_2 à partir de MoO_3 et celle de $MoOCl_4$ à partir de MoO_2 et de MoO_3 se font plus facilement lorsqu'on passe du graphite au sphéron 6 puis au charbon actif. Enfin, il est à noter que $MoOCl_4$ apparaît après MoO_2Cl_2. On peut se demander s'il ne proviendrait pas de l'action du chlore non pas sur l'oxyde, mais sur MoO_2Cl_2 lui-même. C'est ce que nous nous sommes proposés de vérifier.

ACTION DU CHLORE SUR MoO_2Cl_2 EN PRÉSENCE DE SUBSTANCES CARBONÉES. — Afin de vérifier l'hypothèse précédente, nous avons fait passer un mélange de chlore et de MoO_2Cl_2 gazeux sur un charbon donné, porté à des températures variables. En raison

de l'instabilité de MoO_2Cl_2 à l'air atmosphérique, nous avons conçu un appareil de telle sorte que l'on puisse réaliser la synthèse de MoO_2Cl_2 directement, par action du chlore sur MoO_2 seul, porté à 190°C à l'aide d'un premier four. A cette température, nous venons de le voir, il ne se forme que MoO_2Cl_2. Cet oxychlorure maintenu gazeux est alors entraîné par le chlore et passe sur le charbon — placé entre deux tampons de laine de verre dans un tube vertical — porté à la température désirée à l'aide d'un second four situé au-dessus de celui chauffant MoO_2.

Nous avons naturellement essayé dans ces expériences les trois types de substances carbonées utilisées dans les essais précédents.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant :

TABLEAU II

Nature du charbon	T° initiale de formation de $MoOCl_4$ (°C)
Graphite (2 g)	240 (rendement faible)
Graphite (0,4 g)	300 (rendement faible)
Sphéron 6 (2 g)	240 (rendement faible)
Charbon actif (0,2 g)	190 (réaction abondante)

Ces résultats nous montrent d'évidence qu'il est possible d'obtenir $MoOCl_4$ en faisant agir le chlore sur le dioxydichlorure de molybdène en présence de charbon et là encore il faut faire remarquer que la nature du charbon utilisé a une influence déterminante sur la cinétique de la réaction. En particulier, le charbon actif se différencie très nettement des autres substances carbonées.

Le rôle du charbon actif dans la formation de $MoOCl_4$ apparaît donc déterminant. On peut se demander alors quelle est la propriété spécifique de ce charbon lui permettant de jouer ce rôle. Pour obtenir quelques éléments de réponse à cette question, nous avons recherché qualitativement si un traitement convenable n'était pas susceptible de détruire ou de modifier cette propriété.

QUELQUES TRAITEMENTS DU CHARBON ACTIF ET LEURS CONSÉQUENCES. — Les essais que nous allons exposer consistent à dégazer le charbon actif « BDH » sous vide à 150 ou à 1 000°C et à « l'essayer » ainsi traité dans les réactions qui nous intéressent à savoir, l'action du chlore sur MoO_3, sur MoO_2 et sur MoO_2Cl_2. Ces essais, préliminaires à une étude plus approfondie, sont essentiellement qualitatifs en ce sens que nous nous sommes bornés à constater les conséquences des traitements du charbon sur le déroulement des réactions de chloruration.

Le tableau III résume les résultats obtenus.

En comparant ces résultats à ceux des tableaux I et II, on constate que les dégazages à 150°C ne modifient pas sensiblement les propriétés du charbon actif vis-à-vis de la formation de MoO_2Cl_2 ou de $MoOCl_4$, quel que soit le produit de départ.

Par contre, un traitement à 1 000°C modifie considérablement son action; ainsi, par exemple, le charbon dégazé à 1 000°C ne permet la formation de $MoOCl_4$ qu'à 280°C, à partir de MoO_2Cl_2 alors que, dégazé à 150°C, ou seulement séché, le charbon actif

favorise l'apparition de ce composé dès 190°C. De plus, nous avons constaté que la quantité de $MoOCl_4$ formé à une température donnée est beaucoup plus importante avec le charbon dégazé à 150°C qu'avec ce même charbon traité à 1 000° C.

TABLEAU III

Produit de départ	Traitement du charbon actif (°C)	T° initiale de formation MoO_2Cl_2 (°C)	T° initiale de formation $MoOCl_4$ (°C)
MoO_2	Dégazé à 150	190	250
	» à 1 000	150	280
MoO_3	» à 150	230	300
	» à 1 000	300	310
MoO_2Cl_2	» à 150	–	190
	» à 1 000	–	280

Evidemment, les essais qualitatifs décrits ci-dessus ne nous permettent nullement de préciser les causes des propriétés spécifiques du charbon actif dans le déroulement des réactions étudiées, propriétés que nous avons soulignées dans la première partie de cette étude. Afin de mettre en évidence les facteurs responsables de l'activité particulière de ce charbon, il est nécessaire de l'étudier de façon plus approfondie. En particulier, il y a lieu de rechercher les conséquences, sur ses propriétés intrinsèques, des dégazages à diverses températures. En effet, nous l'avons vu, cette technique expérimentale simple permet de modifier très sensiblement son activité dans les réactions de formation des oxychlorures de molybdène dont, en particulier, la formation de $MoOCl_4$ à partir de MoO_2Cl_2.

(*) Séance du 21 octobre 1974.

(1) M. Camelot et C. Morpain, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 469.
(2) Y. Saeki, R. Matsuzaki et T. Matsushima, *Denki Kagaku*, 33, 1965, p. 151 et 659.
(3) O. Ruff et F. Eisner, *Chem. Ber*, 40, 1907, p. 2926.

J.-L. B. et M. C. :
Laboratoire de Chimie physique,
Faculté des Sciences,
25030 *Besançon-Cedex;*

J.-L. T. :
Département Chimie minérale,
Faculté des Sciences,
Rabat, Maroc.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la distribution des lacunes dans les spinelles déficitaires dérivant du sesquioxyde de fer cubique.* Note (*) de MM. **Abel Rousset, Fernand Chassagneux** et **Paul Mollard**, présentée par M. Georges Champetier.

L'oxydation à basse température de magnétites finement divisées, substituées par des ions trivalents (Cr^{3+}, Al^{3+}) conduit à des spinelles déficitaires. L'étude de cette réaction permet de préciser le processus de formation ainsi que la stabilité des lacunes dans chaque type de sites cristallographiques. En particulier des spinelles à lacunes tétraédriques peuvent être obtenus lors de l'oxydation de spinelles normaux dans lesquels les sites octaédriques sont occupés dans leur majorité par les ions Cr^{3+} ou Al^{3+}.

INTRODUCTION. — Dans le groupe des oxydes à structure spinelle les composés 3-3 lacunaires sont pour l'instant peu nombreux et parmi eux, seul le sesquioxyde de fer cubique γ-Fe_2O_3 est suffisamment connu. Récemment nous avons procédé à l'étude des phases résultant de la substitution continue des ions Fe^{3+} de γ-Fe_2O_3 par des ions Al^{3+} et Cr^{3+} [(1), (2)]. Des oxydes du même type peuvent apparaître également lors de l'oxydation à basse température de composés comme l'aluminate de fer (II) : $FeAl_2O_4$ ou le chromite de fer (II) : Fe Cr_2O_4 finement divisés [(1), (3), (4), (5)]. Dans la présente Note nous examinerons uniquement le problème que pose la répartition des lacunes dans ce type d'oxydes.

RÉSULTATS. — D'une manière générale et quel que soit d'ailleurs le degré d'oxydation des ions métalliques, les lacunes occupent les sites octaédriques des spinelles oxygénés [(6), (7), (8)]. Le sesquioxyde cubique γ-Fe_2O_3 n'échappe pas à cette règle puisque les propriétés cristallographiques et magnétiques [(9) à (12)] conduisent à admettre la structure

$$\underset{\text{sites A}}{Fe^{3+}}\ \underset{\text{sites B}}{[Fe^{3+}_{5/3}\,\square_{1/3}]}\,O_4^{2-}.$$

Si nous rapprochons cette formule de celle de la magnétite $Fe^{3+}\,[Fe^{2+}\,Fe^{3+}]\,O_4^{2-}$ dont γ-Fe_2O_3 résulte par oxydation, nous constatons que le remplacement des ions Fe^{2+} par des lacunes et des ions Fe^{3+} s'effectue uniquement sur les sites octaédriques suivant le schéma bien connu [(9), (13), (14)],

$$3\,Fe^{2+} \;\rightarrow\; 2\,Fe^{3+} + \square, \qquad (1)$$

les lacunes se distribuant par conséquent sur les sites où elles ont été créées. La question est alors de savoir s'il en est toujours ainsi et par exemple si lors de l'oxydation à basse température d'un spinelle normal il n'apparaîtrait pas un composé à lacunes tétraédriques.

Dans un travail récent relatif à l'oxydation des ferrichromites de fer (II) en grains fins $(Fe^{2+}\,Fe^{3+}_{2-2x}\,Cr^{3+}_{2x})\,O_4^{2-}$ $(0 < x < 1)$ [(1), (15)], nous avons procédé à l'oxydation de spinelles normaux en particulier dans le domaine riche en chrome : $0,66 < x < 1$ [(16), (17)]. Il s'avère d'après l'ensemble de nos résultats cristallographiques et magnétiques [(1), (2)]

que les lacunes se distribuent, dans ce cas encore, sur les sites octaédriques tout au moins jusqu'au composé présentant un point de compensation magnétique :

$$Fe^{3+} [Cr^{3+}_{5/3} \square_{1/3}] O^{2-}_4 \qquad (x = 0{,}9375).$$

En conséquence nous devons admettre que les lacunes créées sur les sites A ne sont pas stables et provoquent une migration des ions Fe^{3+} des sites B vers les sites A pour atteindre un équilibre où l'ensemble des lacunes se répartit finalement sur les sites B. Vis-à-vis des ions Fe^{3+}, les lacunes présentent par conséquent une préférence marquée pour les sites octaédriques et ce résultat est conforme à la règle générale.

Nous avons examiné également le cas des composés lacunaires résultant de l'oxydation des ferrichromites de fer (II) renfermant des proportions de chrome encore plus importantes ($0{,}9375 \leqq x \leqq 1$) comme par exemple celui résultant de l'oxydation de $FeCr_2O_4$. Étant donné l'affinité des ions Cr^{3+} pour les sites octaédriques ([18]) nous constatons qu'il devient alors nécessaire d'admettre la présence de lacunes en sites tétraédriques. Au niveau de la maille élémentaire le mécanisme d'oxydation peut être schématisé ainsi :

$$(2) \qquad Fe^{2+}_{72/9} [Cr^{3+}_{144/9}] O^{2-}_{32} \rightarrow Fe^{3+}_{64/9} \square_{8/9} [Cr^{3+}_{128/9} \square_{16/9}] O^{2-}_{32} + \underbrace{Fe^{3+}_{8/9} Cr^{3+}_{16/9}}_{\text{autre maille}}.$$

Une formule différente, faisant apparaître pour le composé lacunaire la totalité des lacunes en sites A, peut être envisagée :

$$(3) \qquad Fe^{3+}_{48/9} \square_{24/9} [Cr^{3+}_{128/9} Fe^{3+}_{16/9}] O^{2-}_{32},$$

mais dans ce cas, il faut considérer une migration des ions Fe^{3+} des sites A vers les sites B ce qui est contraire aux observations faites précédemment.

Avant de disposer de résultats suffisamment nombreux confirmant la distribution écrite en (2), il nous paraît intéressant d'utiliser dans un premier temps les renseignements qui peuvent être déduits du paramètre cristallin *a*, grâce à la méthode des invariants développée par P. Poix ([19]).

Le paramètre *a* correspondant au chromite de fer où la totalité des ions Fe^{2+} est oxydée en ions Fe^{3+} a été trouvée égal à 8,262 Å [([1]), ([2])]. A partir de ce résultat, il est possible de calculer pour la répartition écrite en (2) une distance □-O tétraédrique de 2,041 Å. Cette valeur comparée à celle plus forte de la distance □-O octaédrique (2,240 Å) montre que les lacunes se comportent vis-à-vis du degré de coordination comme des cations dont les distances d'équilibre sont importantes tels Mn^{2+} ou Cd^{2+} ([19]).

Nous avons tenté d'utiliser cette distance □-O tétraédrique pour la détermination de la distribution du spinelle résultant de l'oxydation de $Fe Al_2O_4$ à basse température (400°C). Les paramètres calculés pour les deux répartitions les plus probables sont comparés au paramètre expérimental dans le tableau suivant :

TABLEAU

Distributions	Paramètres cristallins Calculés (Å)	Paramètres cristallins Expérimental (Å)
$Fe^{3+}_{64/9} \square_{8/9} [Al^{3+}_{128/9} \square_{16/9}] O^{2-}_{32}$	8,065	8,059
$Fe^{3+}_{64/9} Al^{3+}_{8/9} [Al^{3+}_{120/9} \square_{24/9}] O^{2-}_{32}$	8,073	

Ces résultats montrent que nous devons envisager dans ce cas également l'existence d'un spinelle déficitaire où une proportion importante de lacunes se trouve en sites tétraédriques. D'autres observations devront venir confirmer cette distribution mais, quelle que soit la technique d'examen utilisée, il sera difficile de préciser davantage la position des lacunes.

CONCLUSIONS. — L'oxydation à basse température ($T < 500°C$) de spinelles du type FeM_2O_4 ($M = Fe^{3+}$, Al^{3+}, Cr^{3+}) conduit à admettre un mécanisme de formation de lacunes répondant au schéma suivant :

$$9\,Fe^{2+}+18\,M^{3+} \rightarrow 8\,Fe^{3+}+16\,M^{3+}+3\,\square+\underbrace{1\,Fe^{3+}+2\,M^{3+}}_{\text{autre maille}}.$$

Au niveau de la maille élémentaire, il apparait que le 1/3 des lacunes se forment sur les positions occupées par les ions Fe^{2+} alors que les 2/3 restant résultent d'une migration des ions M^{3+}. Il ne semble pas cependant que l'oxydation de spinelles normaux conduise nécessairement à des composés à lacunes tétraédriques comme le montrent les résultats obtenus à propos de l'oxydation des ferrichromites de fer (II) riches en chrome. Dans ce cas, les ions Fe^{3+} octaédriques diffusent dans les sites tétraédriques vacants et l'ensemble des lacunes apparaît finalement en sites octaédriques sans que pour l'instant nous n'ayons pu mettre en évidence un ordre de ces lacunes.

Cet échange de sites M^{3+} (sites B) $\rightleftarrows \square$ (sites A) interdit avec les ions Cr^{3+} apparaît également comme peu probable, aux températures mises en œuvre, avec les ions Al^{3+} et l'oxydation aboutit à des spinelles déficitaires où des lacunes occupent les sites tétraédriques. Une distribution de ce type très rare dans le cas des oxydes ([20]) a cependant été signalée pour les sulfures [([21]), ([22])]. L'étude de tels composés s'avère particulièrement intéressante tant au point de vue très général des relations structure-propriétés que de celui de la diffusion dans les solides.

(*) Séance du 21 octobre 1974.

(1) A. ROUSSET, *Thèse*, Lyon, 1969.

(2) A. ROUSSET, J. PÂRIS et P. MOLLARD, *Ann. Chim.*, 7, n° 2, 1972, p. 56.

(3) F. CHASSAGNEUX, *Thèse*, Lyon, 1974.

(4) B. GILLOT, D. DELAFOSSE et F. LEDOUX, *Comptes rendus*, 264, série C, 1972, p. 768.

(5) B. GILLOT, D. DELAFOSSE et P. BARRET, *Mat. Res. Bull.*, 8, n° 12, 1973.

(6) S. F. BARTRAM et R. A. SLEPETYS, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 44, 1961.

(7) J. C. JOUBERT, *Thèse*, Grenoble, 1965.

(8) J. C. JOUBERT, G. BERTHET et E. F. BERTAUT, *Problems of Nonstoechiometry*, A. RABENAU, North. Holland Publishing Company, 1970, p. 179.

(9) G. HAGG, *J. Phys. Chem.*, B 29, 1935, p. 88.

(10) G. W. OSSTERHOUT et C. J. M. ROOJMANS, *Nature*, 181, 1958, p. 44.

(11) L. NÉEL, *Ann. Phys.*, 12, n° 3, 1948, p. 137.

(12) W. E. HENRY et M. J. BOEHM, *Phys. Rev.*, 101, 1956, p. 1253.

(13) R. COLLONGUES, *Thèse*, Paris, 1955.

(14) A. MICHEL, *Nouveau Traité de Chimie minérale*, P. PASCAL, 2e édition, XVII, 1967, p. 655, Masson et Cie, Paris.

(15) A. ROUSSET, J. PÂRIS et P. GERMI, *Ann. Chim.*, 7, n° 2, 1972, p. 57.

(16) M. H. FRANCOMBE, *J. Phys. Chem. Sol.*, 3, 1957, p. 37.

(17) M. ROBBINS, G. K. WERTHEIM, R. C. SHERWOOD et D. N. E. BUCHANAN, *J. Phys. Chem. Sol.*, 32, 1971, p. 717.

(18) D. S. MC CLURE, *J. Phys. Chem. Sol.*, 3, 1957, p. 311.

([19]) P. Poix, *Liaisons interatomiques et propriétés physiques des composés minéraux*, S. E. D. E. S., Paris, 1968, p. 82.

([20]) C. Levi-Clement, I. Morgenstern-Badarau, Y. Billiet et A. Michel, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1860.

([21]) C. J. M. Rooymans, *J. Inorg. und Chem.*, 11, 1959, p. 78.

([22]) G. S. D. King, *Acta. Cryst.*, 15, 1962, p. 512.

A. R. et F. C. :
Laboratoire de Chimie minérale,
U. E. R. de Chimie-Biochimie,
43, *boulevard du* 11-*Novembre*-1918,
69621 *Villeurbanne*;

P. M. :
Laboratoire de Magnétisme,
C. N. R. S.,
B. P. n° 166, Centre de Tri,
38042 *Grenoble-Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Structure du composé* $Co_{0,25}TiS_2$ ($Co\,\square_3Ti_4S_8$).

Note (*) de MM. **Michel Danot** et **Raymond Brec**, présentée par M. Georges Champetier.

La structure du composé $Co_{0,25}TiS_2$ a été déterminée sur monocristal. La maille élémentaire monoclinique (a, b, c) dérive directement de celle, hexagonale, de TiS_2 (a', c') : $a \simeq 2\,a'\sqrt{3}$, $b \simeq 2\,a'$, $c \simeq 2\,c'$, $\beta \simeq 90°$, groupe spatial $C\,2/m$. Le cobalt occupe de façon imparfaitement ordonnée des sites octaédriques au sein de la couche vide de TiS_2 : six taux d'occupation sont observés : $t_1 = 0,464$; $t_2 = 0,214$; $t_3 = 0,114$; $t_4 = 0,262$; $t_5 = 0,214$; $t_6 = 0,255$. Les coefficients de reliabilité sont 0,15 pour la surstructure et 0,042 pour la sous-structure, soit 0,051 pour l'ensemble des 670 réflexions mesurées.

Nous avons antérieurement signalé ([1]) l'obtention du composé $Co_{0,25}TiS_2$ (ou $Co\,\square_3Ti_4S_8$) par action de cobalt pulvérulent sur le disulfure de titane, à 800°C, en tube scellé de silice.

L'étude structurale complète n'avait pas pu être entreprise, aucun monocristal de qualité suffisante n'ayant été obtenu. Depuis, nous avons réalisé diverses tentatives de cristallogénèse : en opérant en présence d'iode (5 à 10 mg/cm^3), dans des tubes scellés longs de 12 cm, et dont les extrémités sont portées respectivement à 900 et 1 000°C, nous avons préparé des monocristaux de très bonne qualité.

Entre $Co_{0,25}TiS_2$, de symétrie monoclinique (a, b, c), et TiS_2 (a', c'), existe la filiation suivante :

$$\begin{aligned} a &= 11,78 \pm 0,01\ \text{Å} \simeq 2\,a'\sqrt{3}, \\ b &= 6,810 \pm 0,005\ \text{Å} \simeq 2\,a', \\ c &= 11,24 \pm 0,01\ \text{Å} \simeq 2\,c', \\ \beta &= 90,3 \pm 0,1°, \end{aligned}$$

avec

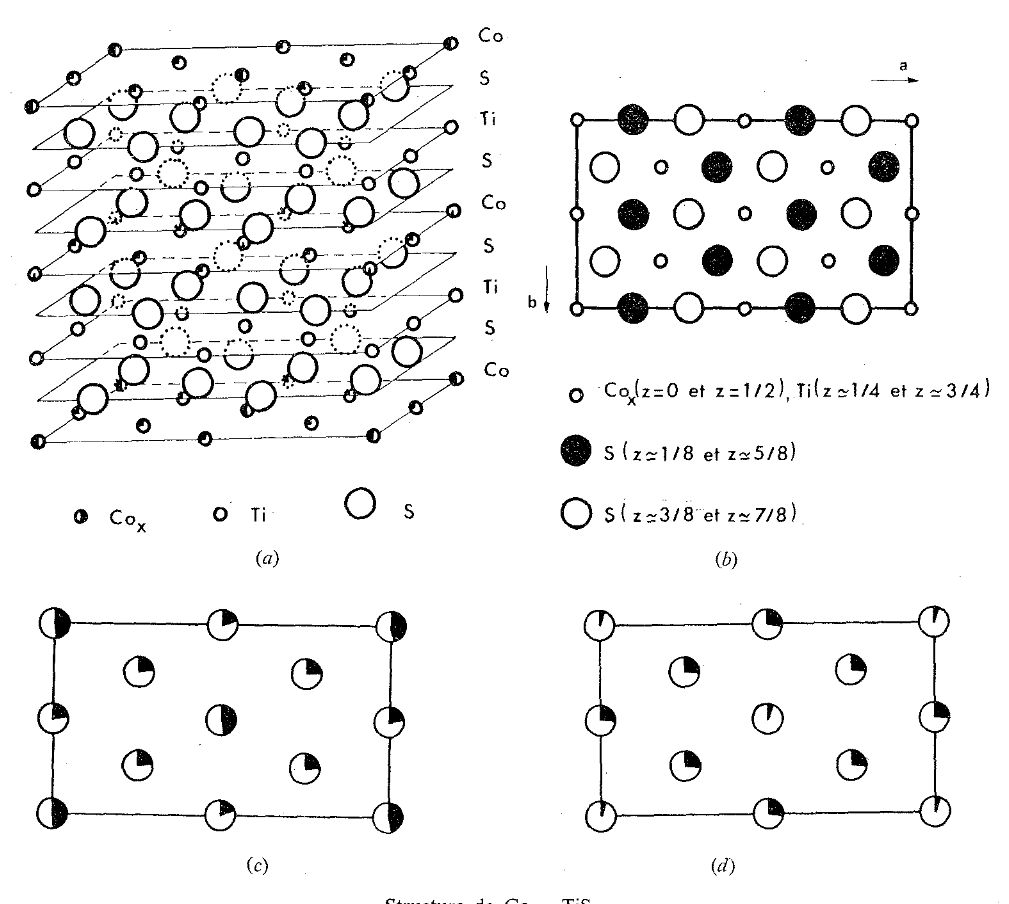
$$\begin{bmatrix} a \\ b \\ c \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 2 & 4 & 0 \\ 2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} a' \\ a' \\ c' \end{bmatrix}.$$

Le groupe spatial est $C\,2$, $C\,m$ ou $C\,2/m$, puisque seules apparaissent les taches pour lesquelles $h+k = 2\,n$.

Les intensités diffractées ont été mesurées sur diffractomètre automatique « Nonius » CAD 3, pour les valeurs de $(\sin\theta)/\lambda$ inférieures à 1,20. Les facteurs de diffusion atomique utilisés (Co^{++}, Ti^{3+}, S^{--}) sont extraits des tables de Moore ([2]). Les affinements ont été conduits à l'aide des facteurs de structure, selon une méthode de moindres carrés. Ils ont porté sur 670 réflexions, dont 55 de surstructure. Aucune correction d'absorption n'a été effectuée, les dimensions du cristal choisi n'excédant pas 0,2 mm.

L'étude des fonctions de Patterson tridimensionnelles met en évidence la conservation de la structure d'accueil, le cobalt venant occuper des sites octaédriques au sein de la couche métallique vide de TiS_2. Cependant une transposition pure et simple du modèle $M_5\,\square_3X_8$ de Chevreton et Brunie ([3]) ne peut être envisagée : en effet, ces auteurs décrivent ces composés, V_5S_8 par exemple, selon une maille de dimensions tout à fait comparables à celle de $Co_{0,25}TiS_2$, mais de mode F. Cette maille non conventionnelle a été choisie dans le but de mettre en évidence la filiation avec le modèle NiAs.

Nous avons envisagé toutes les répartitions ordonnées possibles, mais il est rapidement apparu qu'aucune combinaison de sites totalement occupés par le cobalt ne pouvait conduire à des résultats satisfaisants : en effet, tous ces arrangements impliquent des extinctions particulières que nous n'observons pas au niveau de la surstructure.



Structure de $Co_{0,25}TiS_2$.

(*a*) Vue perspective. (*b*) Projection sur la face C.

(*c*) et (*d*) Sections en $z = 0$ (*c*) et $z = 1/2$ (*d*). La fraction de cercle noircie indique le taux de peuplement du site octaédrique considéré.

Nous avons donc affiné les taux de peuplement de tous les sites susceptibles d'être occupés par le cobalt. Le coefficient de reliabilité relatif à la surstructure (seule concernée par le mode de répartition du cobalt parmi les divers sites octaédriques) s'abaisse alors à 0,16, puis à 0,15 lorsque l'on affine, dans le cadre du groupe spatial C $2/m$, les positions du titane et du soufre : ainsi, le mode de répartition du cobalt est pratiquement seul responsable de l'existence des taches de surstructure. L'affinement général des coordonnées atomiques conduit à un facteur R égal à 0,042 pour les taches de sous-structure. Le coefficient de reliabilité relatif à l'ensemble des 670 réflexions mesurées est 0,051.

TABLEAU

Positions atomiques après affinement
R = 0,15 (surstructure), R = 0,042 (sous-structure)
Les écarts types sont indiqués entre parenthèses

Cobalt :

Co 1 : 2 *a* — 0, 0, 0; 1/2, 1/2, 0
B = 0,8 (1); taux d'occupation t_1 = 0,464 (8)

Co 2 : 2 *b* — 0, 1/2, 0; 1/2, 0, 0
B = 0,8 (1); t_2 = 0,214 (8)

Co 3 : 2 *c* — 0, 0, 1/2; 1/2, 1/2, 1/2
B = 0,8 (1); t_3 = 0,114 (8)

Co 4 : 2 *d* — 0, 1/2, 1/2,; 1/2, 0, 1/2
B = 0,8 (1); t_4 = 0,262 (8)

Co 5 : 4 *e* — 1/4, 1/4, 0; 1/4, 3/4, 0; 3/4, 3/4, 0; 3/4, 1/4, 0
B = 0,8 (1); t_5 = 0,214 (6)

Co 6 : 4 *f* — 1/4, 1/4, 1/2; 1/4, 3/4, 1/2; 3/4, 3/4, 1/2; 3/4, 1/4, 1/2
B = 0,8 (1); t_6 = 0,255 (6)

Titane :

Ti 1 : 4 *i* — avec *x* = 0,0024 (4); *z* = 0,2501 (6); B = 0,36 (5)
Ti 2 : 4 *i* — avec *x* = 0,5038 (4); *z* = 0,2485 (6); B = 0,70 (5)
Ti 3 : 8 *j* — avec *x* = 0,2517 (4); *y* = 0,2520 (2); *z* = 0,2487 (6); B = 0,52 (3)

Soufre :

S 1 : 4 *i* — avec *x* = 0,8335 (5); *z* = 0,3805 (8); B = 0,37 (12)
S 2 : 4 *i* — avec *x* = 0,8367 (4); *z* = 0,8744 (8); B = 0,37 (11)
S 3 : 4 *i* — avec *x* = 0,6686 (5); *z* = 0,6220 (8); B = 0,39 (12)
S 4 : 4 *i* — avec *x* = 0,6671 (4); *z* = 0,1242 (8); B = 0,43 (12)
S 5 : 8 *j* — avec *x* = 0,5835 (4); *y* = 0,2490 (3); *z* = 0,3801 (8); B = 0,47 (11)
S 6 : 8 *j* — avec *x* = 0,5829 (3); *y* = 0,2518 (3); *z* = 0,8746 (8); B = 0,34 (10)

Les positions obtenues sont rassemblées dans le tableau. La figure représente la structure de $Co_{0,25}TiS_2$.

La filiation structurale reliant $Co_{0,25}TiS_2$ à TiS_2 est extrêmement nette : le cobalt occupe les sites octaédriques vides de la structure d'accueil selon une transition CdI_2-NiAs. L'existence d'une surstructure implique un arrangement ordonné du cobalt, mais cet ordre est très imparfait puisque nous avons dû attribuer un taux d'occupation à chaque position susceptible d'accueillir du cobalt. C'est la différence entre ces divers taux d'occupation qui provoque l'apparition de la surstructure. Quatre groupes de positions équivalentes y contribuent très faiblement puisque leurs coefficients de peuplement sont tous très proches de la valeur 0,25 qui caractériserait un désordre total.

Les distances moyennes Ti-Ti, Ti-Co et Co-Co sont respectivement 3,403, 2,810 et 3,403 Å (dans TiS_2, Ti-Ti = 3,405 Å, et Ti-□ = 2,845 Å). Les octaèdres MS_6 sont tous légèrement déformés.

(*) Séance du 21 octobre 1974.

(1) M. DANOT et J. ROUXEL, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 998.
(2) F. H. MOORE, *Acta Cryst.*, 16, 1963, p. 1169.
(3) M. CHEVRETON et S. BRUNIE, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5847.

Laboratoire de Chimie minérale A,
E. R. A. n° 472,
U. E. R. de Chimie,
B. P. n° 1044,
44037 *Nantes-Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. – *Molybdates et tungstates doubles d'uranium* IV *et de sodium.* Note (*) de M[mes] **Marie-Renée Lee** et **Paulette Mahé**, présentée par M. Georges Champetier.

L'établissement des diagrammes d'équilibre solide-liquide pour les systèmes UMo_2O_8-Na_2MoO_4 et UW_2O_8-Na_2WO_4, et une étude par diffraction X sur poudre et monocristaux ont permis d'identifier quatre phases nouvelles : $Na_2U(MoO_4)_3$ et $Na_2U(WO_4)_3$ de structure scheelite; $Na_4U(MoO_4)_4$ et $Na_4U(WO_4)_4$ sont monocliniques.

Dans la scheelite $CaWO_4$, le calcium peut être remplacé par un ion tétravalent et un ion monovalent suivant le mécanisme

$$3\,Ca^{++} = A^{4+} + 2\,M^{+}.$$

Avec le sodium, deux composés ont été obtenus :

$$Na_2A(XO_4)_3 \quad \text{et} \quad Na_4A(XO_4)_4$$

où

$$X = Mo, W \quad \text{et} \quad A = Th\,[(^1), (^2)],\ Np\,(^3),\ Pu\,(^4).$$

Il nous a paru intéressant d'élargir cette étude à l'uranium IV.

Les réactions sont étudiées à l'état solide entre le molybdate d'uranium UMo_2O_8 et le molybdate de sodium Na_2MoO_4 et entre les tungstates correspondants.

TABLEAU

d_{obs} (Å)	h k l	d_{calc} (Å)	I
8,18	0 1 1	8,155	TF
5,664	0 2 0	5,661	f
4,657	$\bar{1}$ 2 1	4,659	m
	1 2 1	4,660	
4,088	0 2 2	4,092	tf
3,726	0 1 3	4,728	m
3,595	0 3 1	3,596	m
	3 1 0	3,597	
3,116	$\bar{2}$ 1 3	3,117	m
	1 2 3	3,115	
	$\bar{1}$ 2 3	3,114	
3,064	1 3 2	3,066	TF
	$\bar{1}$ 3 2	3,065	
3,037	$\bar{2}$ 3 1	3,039	m
2,960	0 0 4	2,961	m
2,730	0 3 3	2,728	f
2,672	3 3 0	2,675	tf
	$\bar{1}$ 4 1	2,675	tf
2,622	0 2 4	2,624	tf
2,533	2 4 0	2,533	f
2,457	$\bar{2}$ 3 3	2,459	f
2,321	1 0 5	2,320	tf
2,290	3 1 4	2,287	tf
2,252	$\bar{1}$ 4 3	2,255	tf
2,222	1 5 0	2,221	tf
	0 5 1	2,224	
2,081	1 5 2	2,080	tf
2,068	$\bar{2}$ 5 1	2,071	tf
2,006	4 4 0	2,006	f
	0 3 5	2,006	
1,964	$\bar{3}$ 4 3	1,966	tf
	0 5 3	1,964	
1,925	$\bar{2}$ 4 2	1,925	m
	2 4 2	1,926	
1,891	$\bar{2}$ 3 5	1,892	f
1,887	0 6 0	1,887	f
1,856	$\bar{2}$ 5 3	1,857	tf
	2 5 3	1,857	
1,837	1 6 1	1,839	f
	$\bar{1}$ 6 1	1,839	
1,790	2 6 0	1,791	f
	4 4 3	1,789	

UMo_2O_8 et UW_2O_8 sont obtenus à partir des oxydes $UO_2+2\,XO_3$ (X = Mo, W), en chauffant, en tubes scellés sous vide, à 800° pour le molybdate et à 1 000° pour le tungstate.

Les diagrammes d'équilibre liquide-solide sont établis à partir des courbes d'échauffement de 300°/h, sur des échantillons préalablement recuits à 600°. Une circulation d'argon

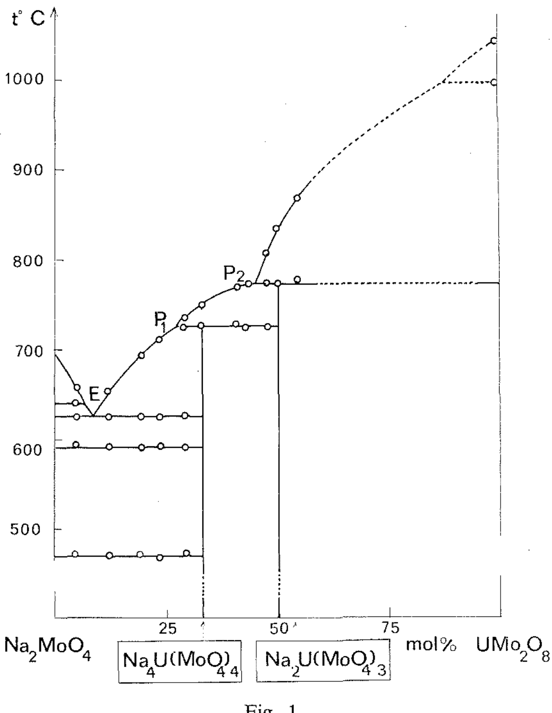


Fig. 1

purifié par passage sur un mélange de CuO-MnO, (produit commercial sous le nom de B. T. S.) permet d'éviter l'oxydation de l'uranium IV.

Les phases mises en évidence sont identifiées par diffraction X sur poudre et monocristaux.

Système UMo_2O_8-Na_2MoO_4. — Deux phases quaternaires sont obtenues :

$$Na_2U(MoO_4)_3 \quad \text{et} \quad Na_4U(MoO_4)_4.$$

Le diagramme présente un eutectique et deux péritectiques (*fig.* 1) correspondant à la fusion non congruente des deux composés.

	Eutectique E	Péritectique P_1	Péritectique P_2
Températures (°C).............	625	725	770
Moles (%) de UMo_2O_8.........	8,5	27	45

Le molybdate $Na_2U(MoO_4)_3$ de couleur brune, s'indexe par isotypie avec la scheelite dans le système quadratique; ceci, confirmé par l'étude sur monocristal, donne les paramètres suivants :

$$a = 5{,}251\ \text{Å} \qquad \text{et} \qquad c = 11{,}516\ \text{Å}.$$

La phase $Na_4U(MoO_4)_4$ est de couleur verte. Son spectre de diffraction X est analogue à celui des phases $Na_4M(MoO_4)_4$, ($M = Th^{+4}$, Np^{+4}, Pu^{+4}) qui ont été signalées comme des scheelites surstructurées (2), le paramètre a étant double.

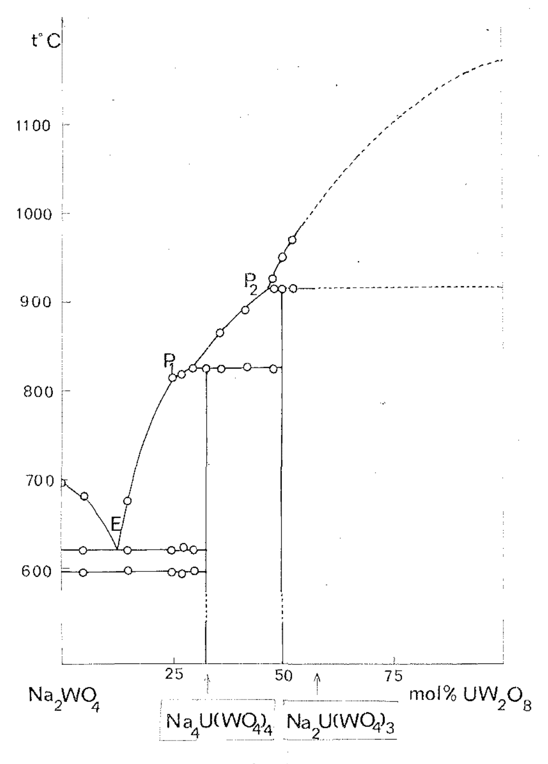


Fig. 2

L'étude sur monocristal montre que cette phase cristallise dans le système monoclinique avec les paramètres : $a = 11{,}38$ Å;

$b = 11{,}323$ Å; $c = 11{,}845$ Å; $\beta = 90°4'$; deux groupes d'espace sont possibles $P\,2_1$ $P\,2_{1/m}$ (tableau).

Système UW_2O_8-Na_2WO_4. — Les phases $Na_2U(WO_4)_3$ et $Na_4U(WO_4)_4$ sont mises en évidence. Le diagramme d'équilibre (*fig.* 2) présente un eutectique et deux péritectiques.

	Eutectique E	Péritectique P_1	Péritectique P_2
Températures (°C)	620	825	915
Moles (%) de UW_2O_8	13	30	47

Un chauffage à 750° conduit au tungstate double $Na_2U(WO_4)_3$, de type scheelite simple tandis qu'un recuit prolongé donne une phase surstructurée isotype à $Na_2Th(WO_4)_3$. Cette dernière peut s'indexer en triplant le paramètre *a* de la scheelite.

Les monocristaux obtenus par fusion, cristallisent dans une maille scheelite :

$$a = 15{,}68\,\text{Å} \qquad \text{et} \qquad c = 11{,}45\,\text{Å}.$$

Nous constatons qu'un recuit prolongé apporte un ordonnancement dans l'arrangement des ions U^{4+} et Na^{+}.

Le tungstate $Na_4U(WO_4)_4$ est isotype au molybdate correspondant; ses paramètres sont :

$$a = 11{,}446\,\text{Å}; \qquad b = 11{,}369\,\text{Å}; \qquad c = 11{,}792\,\text{Å}; \qquad \beta = 90°7'.$$

Les résultats obtenus montrent que les substitutions par l'uranium IV conduisent à deux composés, comme pour les autres ions tétravalents signalés : $Na_2U(XO_4)_3$ de type scheelite, parfois ordonné et $Na_4U(XO_4)_4$, monoclinique.

(*) Séance du 13 novembre 1974.

(1) J. Thoret et W. Freundlich, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1431.
(2) V. K. Trunov et N. N. Busnev, *Radiokhimija*, 11, n° 2, 1969, p. 245.
(3) W. Freundlich et M. Pages, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 34, 1972, p. 2797.
(4) A. Tabuteau, M. Pages et W. Freundlich, *Mat. Res. Bul.*, 7, 1972, p. 691.
(5) Smitz, Dumont et A. Wug, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 265, 1951, p. 139 et 267, 1952, p. 277.
(6) M. V. Mokhosoev et P. I. Fedorov, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 124, 1961.

Laboratoire de Chimie minérale,
E. R. n° 9 *(C. N. R. S.),*
Université Paris VI,
4, *place Jussieu,*
75230 *Paris-Cedex* 05.

CHIMIE MINÉRALE. — *L'imidogermane* GeNH.

Note (*) de MM. **Michel Brossard** et **Michel Billy**, présentée par M. Paul Laffitte.

L'imidogermane GeNH s'obtient par ammoniolyse du diodure GeI_2 et extraction par l'ammoniac liquide de l'iodure d'ammonium simultanément formé. Au-delà de 200°C, sa thermolyse sous vide conduit au nitrure Ge_3N_2 qui se dissocie en ses éléments au voisinage de 600°C.

Les combinaisons azotées du germanium II ne sont connues que par les seuls travaux de Johnson et coll. [(1), (2)]. Selon les auteurs, un nitrure Ge_3N_2 s'obtiendrait par action de l'ammoniac avec l'iodure GeI_2 puis thermolyse à 250-300°C de l'imide GeNH ainsi formée. Compte tenu de l'imprécision de ces données, vieilles de quarante ans, nous

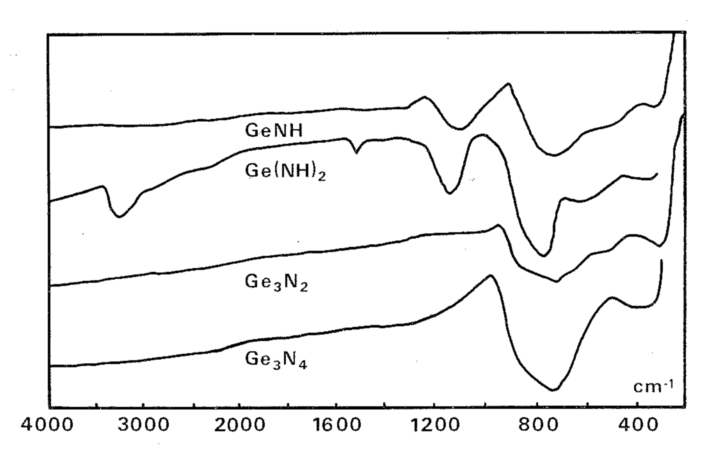


Fig. 1. — Spectres d'absorption infrarouge des imides et des nitrures du germanium II et IV.

avons repris l'étude du système GeI_2/NH_3 de façon à définir la filiation conduisant à un nitrure de germanium II, en relation avec les résultats obtenus (3) dans le cas du nitrure Ge_3N_4.

La réaction d'ammoniolyse du diodure GeI_2 (produit « Mc Kay » U. S. A.) est effectuée à basse température (−79°C) suivant une méthode désormais classique (4). On détermine la quantité d'ammoniac fixé en mesurant les volumes gazeux introduits dans une enceinte sous vide puis retirés après l'essai. Nos résultats montrent que la réaction correspond bien à l'absorption de trois molécules d'ammoniac (trouvé 2,84 : 2,87) par mole d'iodure GeI_2. Le produit obtenu, de couleur ocre, contient de l'iodure d'ammonium comme l'attestent la diffraction des rayons X et l'absorptiométrie infrarouge. En admettant que tout l'iode initial se retrouve à l'état d'iodure NH_4I, on peut écrire :

(I) $$GeI_2 + 3\,NH_3 \rightarrow GeNH + 2\,NH_4I.$$

Une telle réaction est vérifiée par l'extraction de l'iodure d'ammonium du mélange en lavant le produit par de l'ammoniac liquide entre −40 et −50°C. La substance extraite ne contient en effet que de l'iodure NH_4I dans un rapport molaire NH_4/GeI_2 voisin de 2, comme le montrent les résultats du tableau ci-après.

La poudre obtenue après lavage par l'ammoniac liquide est très fine, de couleur jaune différente de celle du produit d'ammoniolyse. Elle est sensible à la moindre trace d'humidité qui la décompose avec dégagement d'ammoniac et formation d'hydroxyde brun $Ge(OH)_2$. Les dosages de l'azote (15,4 %) et du germanium (79,7 %) dans la solution d'hydrolyse conduisent à un rapport atomique N/Ge = 1,00 qui justifie la composition prévue par l'équation (I).

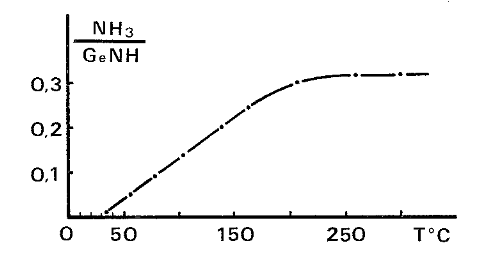


Fig. 2. — Décomposition thermique de l'imide GeNH.

L'imide GeNH est amorphe aux rayons X. Il présente un spectre d'absorption infrarouge qui diffère de celui du diimide $Ge(NH)_2$ en l'absence d'une bande attribuable à la vibration ν (NH) au voisinage de 3300 cm^{-1} (cf. *fig.* 1). De plus, les maximums

TABLEAU

GeI_2 (10^{-3} mol.)	4,592	16,020	14,874
NH_4I (10^{-3} mol.)	9,010	31,27	28,80
NH_4I/GeI_2	1,96	1,95	1,94

d'absorption à 1 090 et 720 cm^{-1}, qui correspondent respectivement à la vibration de déformation δ (Ge (NH)) et à l'une des vibrations de valence du groupement Ge-N-Ge, sont décalés par rapport à ceux observés (1 160 et 780 cm^{-1}) dans le cas du diimide $Ge(NH)_2$.

La stabilité thermique de l'imidogermane GeNH a été étudiée sous vide, les transformations étant suivies par dosage de l'ammoniac dégagé. La figure 2 illustre les résultats obtenus en fonction de la température, les rapports molaires $NH_3/GeNH$ relatifs à chaque point étant établis après 48 h de chauffe en régime isotherme. On voit que la décomposition de l'imide débute dès la température ambiante et se poursuit linéairement, sans palier intermédiaire, jusqu'au terme nitrure au-delà de 200°C. La quantité limite d'ammoniac dégagé correspond au rapport molaire $NH_3/GeNH$ = 0,32, soit au schéma réactionnel :

(II) $$3\,GeNH \rightarrow NH_3 + Ge_3N_2.$$

Le nitrure Ge_3N_2 ainsi formé est une poudre brune, extrêmement légère, encore très sensible à l'hydrolyse. Il est amorphe aux rayons X et son spectre infrarouge (*fig.* 1) ne présente plus que la bande d'absorption attribuable au groupement N-Ge-N, vers 720 cm^{-1}. Ce nitrure reste stable sous vide jusqu'à 550°C, température à partir de laquelle il commence à se décomposer avec formation d'azote et de germanium élémentaire.

(*) Séance du 14 octobre 1974.

(1) W. C. Johnson, G. H. Morey et A. E. Kott, *J. Amer. Chem. Soc.*, 54, 1932, p. 4278.
(2) W. C. Johnson et G. H. Ridgely, *J. Amer. Chem. Soc.*, 56, 1934, p. 2395.
(3) M. Billy et M. Brossard, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 859.
(4) M. Billy, *Ann. chim.*, 4, 1959, p. 795.

Laboratoire de Chimie minérale
et Cinétique hétérogène,
Université de Limoges,
123, *rue Albert-Thomas,*
87100 *Limoges.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude des spectres d'absorption infrarouge de dioxopentafluorouranates de métaux alcalins.* Note (*) de MM. **Nguyen Quy Dao** et **Mohammed Knidiri**, présentée par M. Paul Bastien.

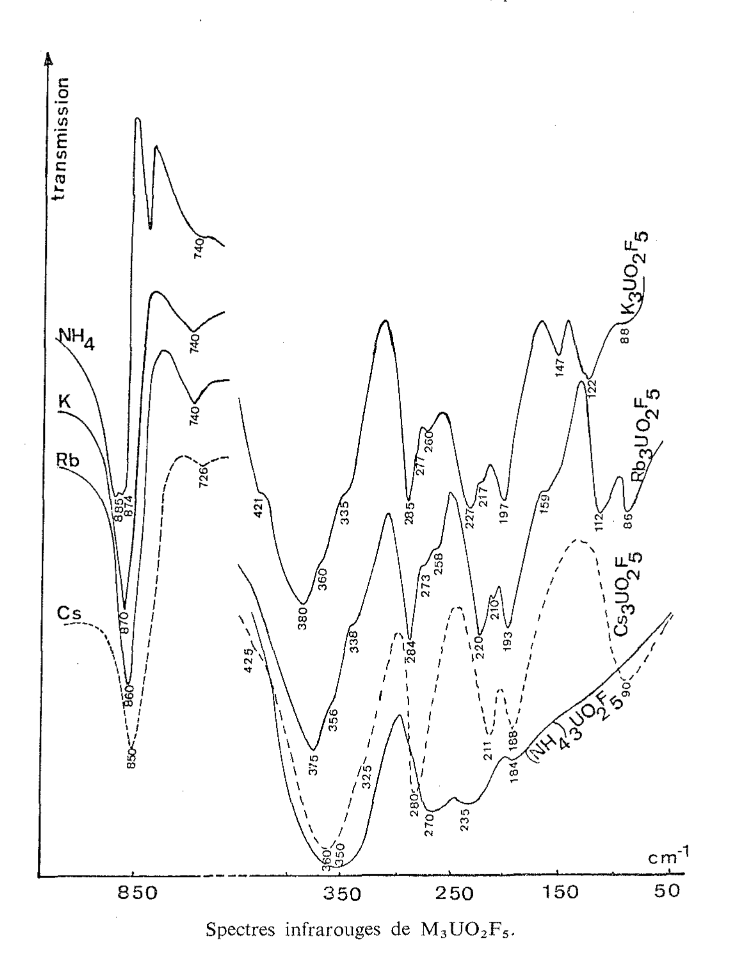
Les spectres d'absorption infrarouge des composés de la série $M_3UO_2F_5$ (M = K, Rb, Cs, NH_4) ont été étudiés dans le domaine 1 200-80 cm^{-1}. L'analyse des modes normaux de vibration internes de l'ion $UO_2F_5^{3-}$ dans le groupe de site et le groupe facteur a rendu possible l'attribution des bandes observées et l'interprétation du phénomène d'éclatement de bandes résultant de « l'effet cristal ».

Le spectre vibrationnel infrarouge de l'ion $UO_2F_5^{3-}$ ([1]) de symétrie quasi-dipyramidale pentagonale (D_{5h}) a fait l'objet de plusieurs études antérieures [([2])-([7])]. Cependant, en dehors des fréquences bien connues ν_3 (A''_2) et ν_5 (E'_1), les spectres d'absorption infrarouge publiés sont contradictoires ou incomplets. Nous nous sommes proposé de reprendre complètement l'étude du spectre d'absorption infrarouge de l'ion $UO_2F_5^{3-}$ dans les composés de la série $M_3UO_2F_5$ (M = K, Rb, Cs, NH_4). Les sels $M_3UO_2F_5$ ont été préparés selon les méthodes déjà décrites [([2]), ([8]), ([9])]. L'identification des composés a été faite par comparaison de leurs diagrammes de poudre avec ceux donnés dans la littérature [([2]), ([8]), ([9])]. Les spectres ont été enregistrés sur un spectrophotomètre « Perkin Elmer » 577, un spectrophotomètre « Beckman » IR 12 et un spectrophotomètre « Beckman » IR 11 en utilisant selon le domaine spectral, la technique du pastillage dans KBr et CsI et la technique des films fondus de polyéthylène.

SPECTRE INFRAROUGE DE $Cs_3UO_2F_5$. — Le spectre d'absorption infrarouge du complexe de césium tout comme son spectre de diffusion Raman [([10]), ([11])], dans le domaine spectral compris entre 1 000 et 100 cm^{-1}, ne présente que cinq bandes principales à 850, 360, 280 211 et 188 cm^{-1} qui sont les vibrations fondamentales de l'ion $UO_2F_5^{3-}$ comme nous avons pu le prévoir en tenant compte de la situation statistique de cet ion dans son site [([10]), ([11])]. Les deux bandes très fortes à 850 et 360 cm^{-1} sont attribuables, sans ambiguïté possible, respectivement aux fréquences de vibration de valence ν_{UO}^{as} (ν_3 (A''_2)) et ν_{U-F} (ν_5 (E'_1)) pour lesquelles, tous les auteurs [([3])-([7])] sont maintenant d'accord. Nous allons discuter seulement sur l'attribution des autres bandes à 280, 211 et 188^{-1}. Parmi ces trois bandes, il se trouve nécessairement une bande due à la déformation de l'ion uranyle UO_2^{++}. Cet ion linéaire existe dans beaucoup de composés pour lesquels cette fréquence se trouve toujours dans la région comprise entre 250 et 290 cm^{-1} [([4]), ([12]),-([18])]. Il est donc raisonnable d'attribuer la bande à 280 cm^{-1} à la fréquence de déformation de l'ion uranyle $\delta_{UO_2^{++}}$ (ν_6 (E'_1)). Les deux bandes restantes correspondent l'une à la fréquence de déformation hors du plan des atomes de fluor δ_{OUF} (ν_4 (A''_2)) et l'autre à la fréquence de déformation dans le plan équatorial δ_{FUF} (ν_7 (E''_2)). Nous pensons, comme Ohwada, Soga et Iwasaki ([6]), que la première doit se trouver à une fréquence plus basse que la deuxième par conséquent, la fréquence ν_4 (A''_2) se trouve à 188 cm^{-1} et la fréquence ν_7 (E'_1) à 211 cm^{-1}. Cette attribution a été confirmée par l'étude des constantes de force et de la répartition de l'énergie potentielle.

SPECTRES INFRAROUGES DE $K_3UO_2F_5$ et $Rb_3UO_2F_5$. — Sur les spectres de $K_3UO_2F_5$ ($Rb_3UO_2F_5$) (*fig.*), nous retrouvons les cinq fréquences fondamentales de l'ion $UO_2F_5^{3-}$ à 870 (860), 380 (375), 285 (284), 227 (220) et 197 (193) cm^{-1}. En plus de ces raies relativement intenses, nous observons des raies faibles et des épaulements. L'attribution des

bandes fondamentales peut être faite par analogie avec celles du complexe du césium. Notons tout d'abord que pour la bande de vibration de valence antisymétrique ν_3 (A'_2) à 870 (860) cm^{-1}, nous n'avons observé qu'une seule bande à la résolution de 1 cm^{-1} quels que soient l'échantillonnage et l'appareillage utilisés, contrairement à ce qui a été observé par Wendling et Mahmoudi ([7]). Théoriquement, l'effet de site donne pour cette bande une fréquence non dégénérée de type B active en absorption infrarouge et en diffusion Raman que le champ de corrélation fait éclater en deux composantes l'une active en absorp-



Spectres infrarouges de $M_3UO_2F_5$.

tion infrarouge et l'autre en diffusion Raman. Donc, si l'on considère que les interactions entre les groupements UO_2F_5 dans la maille sont négligeables [([11]), ([19])], on ne devrait pas s'attendre à un dédoublement de la fréquence ν_3 (A''_2). La même remarque est valable pour l'autre fréquence de type A''_2 située à 197 (193) cm^{-1}. Cette bande n'est pas assez intense pour nous permettre de travailler à très haute résolution. Mais à la résolution utilisée (2 cm^{-1}) on n'a pas observé non plus de dédoublement de cette bande. C'est une raison supplémentaire qui nous a amenés à penser que c'est une fréquence de type A''_2. En ce qui concerne les trois fréquences doublement dégénérées d'espèce E'_1, l'effet de site

devrait les faire éclater chacune en deux bandes de type A et B actives aussi bien en absorption infrarouge qu'en diffusion Raman. Sous l'effet du champ de corrélation la composante A engendrerait quatre fréquences, une de type A_u active en absorption infrarouge, deux de type A_g et B_g actives en diffusion Raman et une de type B_u optiquement neutre. La vibration de type B se décomposerait en deux fréquences doublement dégénérées, l'une active en diffusion Raman, l'autre en absorption infrarouge. Sur les spectres d'absorption infrarouge, nous avons observé des dédoublements des trois fréquences E'_1. Pour la fréquence ν_5 (E'_1) observée à 380 (375) cm^{-1}, l'épaulement à 360 (356) cm^{-1} est attribuable à la deuxième composante résultant de l'effet de site, tandis que les épaulements à 421 (422) et 335 (338) cm^{-1} qui figurent également sur le spectre de $Cs_3UO_2F_5$ sont probablement des bandes de combinaison. L'effet de site se manifeste aussi pour les deux autres fréquences d'espèce E'_1 à 285 (284) et 227 (220) cm^{-1} par l'apparition d'épaulements à 277 (273) et 217 (210) cm^{-1} respectivement. L'autre bande à 260 (258) cm^{-1} correspondrait à la fréquence doublement dégénérée E''_1 à 271-258 (268-257) cm^{-1} active en diffusion Raman pour la symétrie D_{5h} de l'ion $UO_2F_5^{3-}$ et son apparition sur le spectre d'absorption infrarouge est prévue théoriquement puisqu'elle engendre dans le groupe de site les composantes A et B actives aussi bien en absorption infrarouge qu'en diffusion Raman. La bande à 740 (740) cm^{-1} serait une bande de combinaison.

Spectre infrarouge de $(NH_4)_3UO_2F_5$. — L'attribution des fréquences fondamentales de l'ion $UO_2F_5^{3-}$ dans $(NH_4)_3UO_2F_5$ peut se faire de la même manière que pour les autres composés de la série $M_3UO_2F_5$. Cependant ces bandes apparaissent très larges (*fig.*). Ce phénomène serait dû à la formation de liaisons hydrogène entre l'ion $UO_2F_5^{3-}$ et l'ion NH_4^+ [11]. L'importance de la largeur des bandes d'absorption infrarouge de l'ion $UO_2F_5^{3-}$ ne nous a pas permis d'observer la structure fine de ces dernières et en particulier l'éclatement de bandes éventuel qui résulterait de l'effet de site. Toutefois, la fréquence de valence antisymétrique ν_3 (A''_2) se trouve très nettement dédoublée. Si l'on ne considère que la pseudo-maille orthorhombique aucun dédoublement n'est prévisible pour cette bande. Si l'on tient compte de la maille réelle monoclinique, on devrait observer pour le cristal un sextuplet [11] mais en fait seul un doublet apparaît sur le spectre. On devrait donc rapprocher ce phénomène des résultats structuraux obtenus à l'aide de la diffraction des rayons X [19], pour lesquels, les six atomes d'uranium cristallographiquement indépendants peuvent être divisés en deux groupes, chacun d'eux possède un coefficient d'agitation différent de l'autre. Il est donc intéressant que nous ayons pu observer également ce phénomène sur les spectres d'absorption infrarouge et de diffusion Raman [11]. De plus, tout comme la raie d'absorption infrarouge ν_3 (A''_2) sur le spectre de diffusion Raman, la bande de vibration de valence antisymétrique ν_1 (A'_1) active en diffusion Raman apparaît nettement à 819 cm^{-1} sur le spectre d'absorption infrarouge. L'existence de ces raies pour le composé d'ammonium confirme l'hypothèse que nous avons déjà formulée [11] et selon laquelle l'ion $UO_2F_5^{3-}$ est assez nettement déformé dans sa configuration idéale de dipyramide pentagonale.

(*) Séance du 28 octobre 1974.

(1) W. H. Zachariasen, *Acta Cryst.*, 7, 1954, p. 792.
(2) Nguyen Quy Dao, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 3976.
(3) Yu. Ya. Kharitonov, N. A. Knyazeva et Yu. A. Buslaev, *Zh. Neorg. Khim.*, 15, 1969, p. 1034.
(4) C. C. Bukalov, V. M. Vdovenko, I. N. Ladygin et D. N. Suglobov, *Zh. Priklad. Spectros.*, 12, 1970, p. 341.

(5) V. I. Sergienko et R. L. Davidovich, *Spectroscopy Letters*, 3, 1970, p. 27.
(6) K. Ohwada, T. Soga et M. Iwasaka, *Spectrochim. Acta*, 28 A, 1972, p. 933.
(7) E. Wendling et S. Mahmoudi, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 40.
(8) H. Brusset et Nguyen Quy Dao, *J. Inorg. Nucl. chem.*, 33, 1971, p. 1365.
(9) H. Brusset, Nguyen Quy Dao et A. Rubinstein-Auban, *J. Inorg. Nucl. chem.*, 84, 1972, p. 1575.
(10) H. Brusset, Nguyen Quy Dao, M. Knidiri et M. Jouan, *Spectroscopy Letters*, 7, (6), 1974 p. 277.
(11) Nguyen Quy Dao et M. Knidiri, *Comptes rendus*, 279, série C, 1974, p. 197.
(12) F. A. Hart et J. E. Newbery, *J. Inorg. Nucl. chem.*, 30, 1968, p. 318.
(13) H. D. Bist et J. Mol, *Spectry*, 27, 1968, p. 542.
(14) V. M. Vdovenko, I. N. Ladygin et D. N. Suglobov, *Zh. Neorg. Khim.*, 13, 1968, p. 297.
(15) J. E. Newbery, *Spectrochim. Acta*, 1969, p. 1699.
(16) M. R. Hoekstra, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 27, 1965, p. 801.
(17) J. I. Bullok et F. W. Parret, *Canadian J. Chem.*, 48, 1970, p. 3095.
(18) P. Caillet et R. Brochu, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 41.
(19) Nguyen Quy Dao, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 3542.

Institut de Chimie,
École Centrale des Arts et Manufactures,
Grande-Voie-des-Vignes,
92290 *Châtenay-Malabry.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactivité des groupes méthyle dans la condensation de la lutidine-2.4 et de la collidine-2.4.6 avec l'anhydride phtalique.* Note (*) de MM. **Jean Ploquin**, **Louis Sparfel**, **Guillaume Le Baut** et **Robert Floc'h**, présentée par M. Georges Champetier.

Dans la condensation de la lutidine-2.4 et de la collidine-2.4.6 avec l'anhydride phtalique, il se forme simultanément des α et des γ-pyrophtalones et non pas seulement l'isomère α comme il était admis jusqu'ici.

Divers auteurs allemands, américains et russes ont étudié la réaction de condensation de la diméthyl-2.4 et de la triméthyl-2.4.6 pyridine sur l'anhydride phtalique [(1), (2), (3)]. Tous indiquent avoir obtenu des (pyridyl-2)-2 indanediones-1.3 ou α-pyrophtalones. A la suite de nos travaux sur la substitution des γ-pyrophtalones [(4), (5), (6)], nous avons été amenés à préparer des dérivés méthylés en ortho, ortho' de l'azote.

Il apparaît qu'il se forme en fait un mélange d'α et γ-pyrophtalones après isomérisation des picolylidényl-phtalides correspondants.

isomère α

isomère γ

DIMÉTHYL-2.4 PYRIDINE. — La proportion de dérivés α et γ formés a pu être directement déterminée sur le mélange (après séparation éventuelle des phtalides) par dosage spectrophotométrique différentiel à deux longueurs d'onde. En effet, en solution soude aqueuse N, les α-pyrophtalones présentent une bande nette à 280 nm et les γ-pyrophtalones à 295 nm. Les calculs ont été réalisés en utilisant la relation

$$\frac{c\alpha}{c\gamma} = \frac{\varepsilon_M \varepsilon'_\gamma - \varepsilon'_M \varepsilon_\gamma}{\varepsilon'_M \varepsilon_\alpha - \varepsilon_M \varepsilon'_\alpha},$$

où $c\,\alpha$ = concentration en isomère α et $c\,\gamma$ = concentration en isomère γ; ε_α, ε_γ et ε_M, densité optique à 295 nm pour les isomères α, γ et le mélange, ε'_α, ε'_γ et ε'_M, densité optique à 280 nm pour les isomères α, γ et le mélange.

Les valeurs obtenues concordent avec celles fournies par l'analyse pondérale après séparation des isomères par le benzène et le dichlorométhane : solvants qui permettent l'extraction sélective des dérivés α. La réaction réalisée à 200° dans le nitrobenzène en présence de chlorure de zinc [2] ou à 140°C dans un excès de lutidine-2.4 fournit un rapport $c\,\alpha/c\,\gamma \neq 1$ (1,11 et 1,03 respectivement) correspondant dans ce cas particulier à une égale réactivité des deux groupements méthyle en 2 et en 4.

Afin de mettre en évidence une évolution éventuelle du rapport $c\,\alpha/c\,\gamma$ en fonction de la nature du solvant, nous avons opéré dans cinq solvants différents en tube scellé à 140° C. Les résultats ont été regroupés dans le tableau I.

TABLEAU I

Solvant	Produits formés	Rdt global	Rdt en phtalide	% de phtalide dans le mélange	Proportion relative	
					α-L_4	γ-L_2
Anhydride acétique...	phtalides	18,4	18,4	100	—	—
DMF..............	phtalides + pyrophtalones	17,3	8,4	48,8	56,3	43,7
DMSO..............	»	18,4	7,4	40,3	59,1	40,9
Nitrobenzène.........	»	21,5	6,2	28,9	65,3	34,7
Acide acétique.......	»	17,1	4	23,2	47,5	52,5
Triéthylamine.........	»	13,9	2,8	20,3	71,8	28,2

Dans l'anhydride acétique, la réaction s'arrête au stade phtalide : la complexation de l'azote pyridique stabilisant dans ce cas davantage la lactone, tout au moins quand on ne dépasse pas 140-150°C dans le milieu réactionnel. Les rendements globaux sont du même ordre quel que soit le solvant, sauf avec la triéthylamine où il est légèrement plus faible. Par ailleurs, ce milieu basique semble favoriser la réaction d'isomérisation des α-phtalides en pyrophtalones. Cependant comme la transformation des phtalides n'est complète dans aucun solvant, il est difficile d'énoncer une conclusion générale concernant la vitesse de la réaction en fonction de la polarité, du caractère acide ou basique du solvant. Si on considère la réaction dans le nitrobenzène, on peut conclure à une modification du rapport $c\,\alpha/c\,\gamma$ en fonction de la température : 1,88 à 140°C, 1,11 à 200° C. Mais ce phénomène n'est pas général; ainsi avec la triéthylamine en opérant à 180°C pendant 24 h, le rapport ne passe que de 2,54 à 2,40 (70,6 % d'isomère α et 29,4 % d'isomère γ). Une étude du milieu réactionnel pendant les premières heures de la réaction met en évidence une isomérisation moins rapide du γ-phtalide expliquant le pourcentage moindre de γ-pyrophtalone en cours de réaction.

TRIMÉTHYL-2.4.6 PYRIDINE. — La condensation de l'anhydride phtalique sur un excès de cette collidine symétrique fournit, après 24 h de chauffage à 140°C en tube scellé, trois dérivés : une α-pyrophtalone, α C (49,4 %) isolée par extraction du mélange au dichlorométhane, une γ-pyrophtalone, γ C (48,6 %) soluble dans le méthanol, et une bis pyrophtalone, XC (2 %) résultant de la condensation de l'anhydride phtalique sur les deux

TABLEAU II

Constantes physicochimiques des pyrophtalones isolées

	F (°C)	Rf*	Ultraviolet-VIS Soude N λ_{max}	ε_{max}	Infrarouge KBr (cm^{-1})	RMN $(CD_3)_2SO$, δ (.10^{-6})
α L_4....	cap. 242	0,56	223 ép. 250 280 ép. 295 330 ép. 340 430	60 000 14 700 19 700 15 500 13 500 12 500 1 750	ν (NH) : 3 240 f ν (C=O, C=C) : 1 665 1 625 1 615	2,44 (s CH_3) 7,02 (d H_β pyridyle) 7,54 (m C_6H_4) 8,20 (d H_α pyridyle) 8,30 (s H_β pyridyle)
γ L_2....	cap. 276	0,26	224 242 ép. 252 ép. 285 296 ép. 320 333 346 440	58 500 16 100 14 000 18 250 27 750 18 250 21 750 22 500 2 000	ν (NH) : 3 250 3 100 ν (C=O, C=C) : 1 678 1 630 1 615	2,50 (s CH_3) 7,50 (m C_6H_4) 8,05 (d H_α pyridyle) 8,60 (s $H_{\beta'}$ pyridyle) 8,63 (d H_β pyridyle)
α C.....	cap. 221	0,62	223 253 276 ép. 294 331 338 440	87 500 17 000 18 500 15 000 12 700 12 200 2 000	ν (C=O, C=C) : 1 665 1 625 1 615	2,38 (s CH_3 γ) 2,53 (s CH_3 α) 6,88 (s H_β en 5) 8,02 (s H_β en 3) 7,50 (m C_6H_4)
γ C.....	cap. 300	0,28	224 ép. 247 ép. 287 296 ép. 320 333 347 440	81 000 18 500 21 500 30 000 14 000 22 500 22 750 2 000	ν (NH) : 3 285 3 160 ν (CH_3) : 2 980 ν (C=O, C=C) : 1 678 1 630 1 615	2,40 (s CH_3) 7,55 (m C_6H_4) 8,12 (s H_β)
XC.....	cap. > 340	0,10	225 ép. 265 280 ép. 295 333 347 405	22 500 14 500 18 000 14 000 9 200 9 000 12 000	ν (C=O, C=C) : 1 665 1 615 ν (CH_3) : 2 970 δ (CH_3) : 1 380	2,33 (s CH_3 α) 7,47 (m C_6H_4) 7,87 (s H_β en 3 et 5)

* Dans le mélange chloroforme-éthanol : 9 — 1.

méthyle en 2 et 4 de la collidine. Ici également, le pourcentage $c\,\alpha/c\,\gamma$ évolue en fonction de la durée de chauffage à 140°C : il passe ainsi de 1,5 à 1,02 entre la première et la 24e heure.

CONCLUSION. — Dans la condensation des homologues de la pyridine avec l'anhydride phtalique, lorsque deux groupements méthyle sont placés en ortho et para de l'azote, on ne peut donc pas admettre *a priori* que l'un soit réellement seul réactif. Il se forme simultanément des α et γ-pyrophtalones dans des proportions qui semblent dépendre plus des conditions opératoires (nature du solvant, température de réaction) que d'une « réactivité absolue » des groupements méthyle. Une étude en cours nous permettra de préciser l'influence éventuelle des substituants sur le noyau phtalique.

(*) Séance du 30 septembre 1974.

(1) R. KUHN et F. BÄR, *Ann.*, 516, 1935, p. 155.
(2) D. G. MANLY, A. RICHARDSON, A. M. STOCK, C. H. TILFORD et E. D. AMSTUTZ, *J. Org. Chem.*, 23, 1958, p. 3.
(3) J. KACEN, et G. VANAGS, *Latv. PSR Zinat. Akad. Vest. Khim. Ser. S. S. S. R.*, 2, 1964, p. 189.
(4) J. PLOQUIN, L. SPARFEL, G. LE BAUT, L. WELIN, J. Y. PETIT et N. HENRY, *Chim. Thér.*, 1973, 8, p. 350.
(5) G. LE BAUT, L. SPARFEL, J. PLOQUIN, J. Y. PETIT, N. HENRY et L. WELIN, *Bull. Soc. Pharm. Ouest*, 1973, 15, p. 43.
(6) J. PLOQUIN, L. SPARFEL, G. LE BAUT, L. WELIN, J. Y. PETIT et N. HENRY, *Chim. Thér.*, 1974, 9, p. 519.

Laboratoire de Pharmacie chimique,
U. E. R. des Sciences pharmaceutiques,
1, *rue Gaston-Veil,*
44000 *Nantes.*

CHIMIE ORGANIQUE. – *Influence de l'addition d'alcools sur la cinétique d'allylation du para-tert-butylphénate de sodium dans le diméthylformamide.* Note (*) de MM. **Gilles Auzou**, **Raoul Uzan** et **Richard Rips**, présentée par M. Henri Normant.

L'addition d'éthanol ou de trifluoroéthanol ralentit la formation d'éther allylique lors de l'action du bromure d'allyle sur le para-*tert*-butylphénate de sodium dans le diméthylformamide. Au cours de cette étude cinétique nous avons observé un effet de désolvatation de l'anion *tert*-butyl-4 phénoxy exercé par le diméthylformamide sur le trifluoroéthanol.

Nous avons montré précédemment ([1]) que la présence parasite de *tert*-butyl-4 phénol, provoquait un abaissement sensible de la vitesse de la réaction d'allylation du para-*tert*-butylphénate de sodium dans le diméthylformamide (DMF) : au bout de 6 mn, la consom-

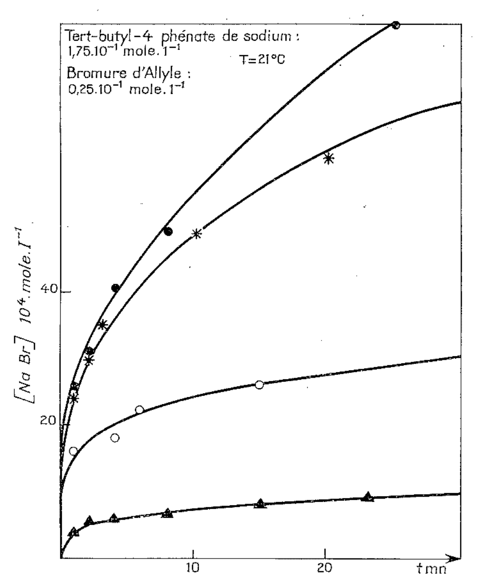


Fig. 1. — Évolution du bromure de sodium formé au cours du temps dans des mélanges de solvants DMF-EtOH : ● 90/10; ★ 80/20; ○ 50/50; ▲ 30/70.

mation en bromure d'allyle passe de 33 à 23 % lorsqu'on additionne $7,6.10^{-4}$ mole.l^{-1} de para-*tert*-butylphénol à 10^{-2} mole.l^{-1} de para-*tert*-butylphénate de sodium.

Un tel ralentissement pouvant être attribué à un effet de solvatation de l'anion *tert*-butyl-4 phénoxy, nous avons étudié l'influence de l'addition de solvants hydroxylés sur la cinétique de l'allylation du para-*tert*-butylphénate de sodium dans le DMF.

1. DMF-EtOH. – L'addition progressive d'alcool éthylique au DMF se traduit par une chute rapide de la consommation en bromure d'allyle (tableau, *fig.* 1 et 2).

Nous avons noté, par exemple, qu'après 35 mn de réaction, le pourcentage en bromure d'allyle consommé passe de 34,5 % pour un mélange DMF 90/EtOH 10 à 4,1 % pour un

mélange DMF 30/EtOH 70. Dans l'éthanol pur, la réaction ne s'amorce qu'à partir de la soixantième minute de réaction.

La chute de la constante diélectrique lorsque nous passons du DMF ($\varepsilon = 38$) à l'éthanol ($\varepsilon = 25$) pourrait, en affaiblissant la dissociation ionique, expliquer la diminution de la réactivité de l'anion *tert*-butyl-4 phénoxy, et, partant, la vitesse de la substitution nucléophile. Mais lorsqu'on admet que le degré de dissociation est égal au rapport des conductivités équivalentes et limites (2), la conductivité de certains phénates alcalins s'avère comparable dans le DMF et dans l'éthanol.

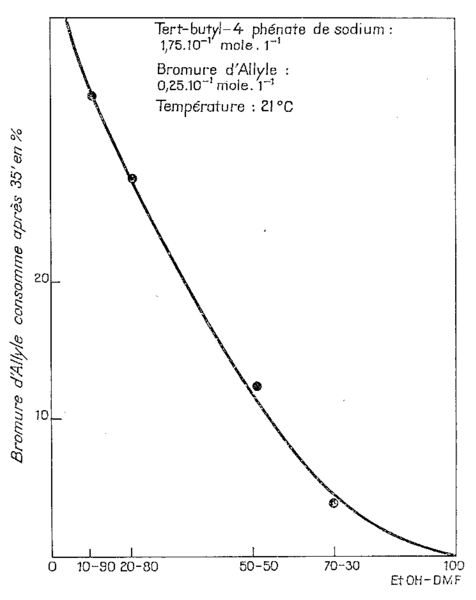


Fig. 2. — Évolution du bromure d'allyle consommé après 35 mn de réaction dans des mélanges de solvants DMF-EtOH.

L'allylation du para-*tert*-butylphénate de sodium peut s'effectuer soit sur l'oxygène, soit sur le carbone situé en position ortho selon la nature du milieu réactionnel choisi. Or, l'abaissement de la consommation en bromure d'allyle par addition de solvant hydroxylé pourrait être attribuée à une éventuelle compétition O/C allylation, la formation d'allyl-2 *tert*-butyl-4 phénol augmentant avec le pourcentage de solvant hydroxylé. Mais une telle

TABLEAU

Évolution de la réaction d'allylation du para-tert-butylphénate de sodium en fonction des mélanges DMF-EtOH.

DMF-EtOH (en %)	90-10	80-20	50-50	30-70	0-100
Consommation de bromure d'allyle [C], après 35 mn (en %)	34,5	28	12,5	4,1	0
$d[C]/dt$ (1 à 35 mn)	0,7	0,5	0,2	0,1	0

para-*tert*-butylphénate de sodium : $[a]_0 = 1,75.10^{-1}$ mole.l^{-1}.
Bromure d'allyle : $[b]_0 = 0,25.10^{-1}$ mole.l^{-1}.
Température : 21°C.

hypothèse est également à rejeter, en effet nous avons effectué une expérience dans l'éthanol pur : après 24 h d'agitation nous avons récupéré 98 % de para-*tert*-butylphénol O-allylé sans qu'il y ait de composé C-allylé.

La solvatation spécifique exercée par le solvant hydroxylé modifie en fait la nature des ions francs en présence, l'abaissement de la vitesse de la réaction lorsque nous passons du DMF à l'éthanol pur s'explique par une diminution de la concentration de l'espèce réagissante. La pente de la courbe (*fig.* 2) représentant la consommation en bromure d'allyle en fonction du pourcentage d'alcool ajouté au DMF exprime clairement ce phénomène.

2. DMF-CF_3CH_2OH. — Le trifluoroéthanol, bien que possédant une constante diélectrique approximativement identique à celle de l'éthanol, présente un caractère acide plus prononcé (pK 12,3 contre 19,1 à l'éthanol). Une solvatation plus importante de l'anion *tert*-butyl-4 phénoxy devrait entraîner une diminution importante de la vitesse d'allylation. Or, celle-ci n'a pu être mesurée dans le trifluoroéthanol pur, solvant dans lequel nous avons observé une compétition O-allylation (42 %), C-allylation (27 %) importante ([3]).

Nous avons noté par ailleurs qu'aucune formation de composé C-allylé n'intervenait dans un mélange DMF 50/CF_3CH_2OH 50.

Enfin, nous observons après 25 mn de réaction dans un mélange DMF 90/CF_3CH_2OH 10, une consommation en bromure d'allyle (30 %) très légèrement inférieure à celle notée en présence du mélange DMF 90/EtOH 10 (32,2 %), le rapport $d[C]/dt$ passant de 0,90 à 0,84 pour le solvant fluoré.

Il semble donc que la solvatation spécifique exercée par un solvant protique acide tel que le trifluoroéthanol soit fortement atténuée par la présence de diméthylformamide. Ce dernier, bien que faiblement basique pourrait induire une désolvatation partielle de l'anion en exerçant un effet tampon sur l'effet inhibiteur du solvant hydroxylé ([4]).

(*) Séance du 13 novembre 1974.

([1]) G. Auzou et R. Uzan, *Comptes rendus*, 279, série C, 1974, p. 163.
([2]) Ch. Duhayon, *Thèse*, Université de Louvain, 1972, p. 33.
([3]) G. Auzou et R. Rips, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 979.
([4]) B. Tchoubar, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 2069.

G. A. et R. R. :
Unité de Pharmacologie chimique de l'I.N.S.E.R.M.,
17, *rue du Fer-à-Moulin*,
75005 *Paris*;

R. U. :
Laboratoire de Chimie organique physique,
Université de Picardie,
33, *rue Saint-Leu*,
80039 *Amiens-Cedex*.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouvelle synthèse de cétoalcools*-1.7.

Note (*) de MM. **Michel Lagrenée** et **Charles Glacet**, présentée par M. Henri Normant.

Les époxy-1.5 alcanones-7 réagissent avec le chlorure d'acétyle pour donner les acétoxy-1 alcène-5 ones-7 qui sont transformés par hydrogénation puis saponification en cétoalcools-1.7.

Les époxy-1.5 alcanones-7 **1**, préparées par condensation des α-aminotétrahydropyrannes avec les cétones [1] réagissent avec un excès de chlorure d'acétyle (10 à 20 %) en présence d'une quantité catalytique de $ZnCl_2$. Après un temps de contact d'environ 20 h à 20° C (sauf cas particulier), les acétoxy-1 chloro-5 alcanones-7 **2** sont obtenus mais non isolés. Ces β-chlorocétones perdent une molécule de HCl : cette réaction, rapide à 150°, est effectuée sous vide de façon à éliminer l'acide halohydrique au fur et à mesure de sa formation. Les acétoxy-1 alcène-5 ones-7 **3** sont obtenues selon le schéma I.

SCHÉMA I

Les formes *cis* et *trans* de **3** ont été différenciées par infrarouge; elles ont été dosées par CPV (carbowax 20 M) sur les composés **3** *a* à **3** *c*. La proportion du composé **3** *cis* dans le mélange augmente en fonction de la longueur de la chaîne (tableau).

La pyrolyse des composés **3** s'effectue après avoir lavé le milieu réactionnel avec une solution aqueuse de K_2CO_3, extraction à l'éther, séchage sur $MgSO_4$ anhydre, et évaporation du solvant sous vide. Toutes ces opérations doivent être exécutées aussi vite que possible.

TABLEAU

	R	R′	Durée (h)	Rdt (%)	(%) **3** *cis*
3 *a*...........	CH_3	H	20	88	13
3 *b*...........	C_2H_5	H	20	92	20
3 *c*...........	C_3H_7	H	20	90	23
3 *d*...........	*i*-C_6H_{13}	H	22	90	-
3 *e*...........	C_6H_5	H	24	80	-
3 *f*...........	CH_3	$CO-CH_3$	24	93	-
3 *g*...........	CH_3	$CO_2C_2H_5$	48	84	-
	n		Durée (h)	Rdt (%)	
3 *h*...........	3	-	1	40	-
3 *i*...........	4	-	20	69	-
3 *j*...........	-	-	22	78	-

Les composés **3** sont hydrogénés à froid, sur nickel de Raney, en acétoxy-1 alcanones-7 **4**. Les cétoesters obtenus, traités par une solution hydroalcoolique de potasse (2 moles de KOH par mole d'ester), fournissent instantanément les cétoalcools **5**. Lorsqu'on fait réagir les produits **3** dans les mêmes conditions opératoires, on n'obtient pas les hydroxy-1 alcènes-5 one-7 mais les cétones **1**, par addition intramoléculaire de la fonction alcool sur la liaison éthylénique activée ainsi que cela avait été montré par d'autres auteurs ([2]).

SCHÉMA II

Des résultats plus complets seront publiés dans un autre périodique.

(*) Séance du 30 septembre 1974.

([1]) C. GLACET, M. LAGRENEE et G. ADRIAN, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 685.

([2]) D. COUTURIER, *Ann. Chim.*, 7, 1972, p. 145.

Laboratoire de Chimie organique I,
Université des Sciences et Techniques de Lille,
B. P. n° 36,
59650 *Villeneuve-d'Ascq.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Aldéhydes α-aminés de la série hétérocyclique par réduction d'α-aminoesters. Action du diazométhane. Règle de Bredt et hydrolyse de l'énamine de la formyl-2 quinuclidine.* Note (*) de Mme **Lucette Duhamel**, MM. **Patrice Siret** et **Francis Mulot**, présentée par M. Henri Normant.

Nous décrivons de nouveaux aminoaldéhydes hétérocycliques **1** : la tertiobutyl-1 formyl-2 pyrrolidine, la formyl-2 quinuclidine, des dialkyl-1.4 formyl-2 pipérazines, obtenus par réduction des amino-esters correspondants au moyen de $HAl(i\text{-}C_4H_9)_2$.

L'action du diazométhane sur les aldéhydes **1** conduit à des méthylcétones **2**. Alors que les ène-1 diamines-1.2 obtenues par amination des α-aminoaldéhydes de la série aliphatique sont hydrolysées en α-aminocétones, l'hydrolyse d'une énamine de la formyl-2 quinuclidine régénère l'aminoaldéhyde initial, conformément à la règle de Bredt.

La réduction des α-aminoesters par l'hydrure de di-isobutylaluminium conduit aisément aux aldéhydes correspondants [1] :

$$R'_2N-\overset{|}{\underset{|}{C}}-COOCH_3 \xrightarrow{HAl(i\text{-}C_4H_9)_2} R'_2N-\overset{|}{\underset{|}{C}}-CHO.$$

Nous avons complété nos premiers résultats, en préparant de nouveaux termes de la série hétérocyclique (tableau I).

TABLEAU I

Aminoaldéhydes hétérocycliques 1 *par réduction d'α-aminoesters* [2]

	(A)	(B)			(C)
N°	**1** *b*	**1** *e*	**1** *f*	**1** *g*	**1** *h*
R	$t\text{-}C_4H_9$	CH_3	C_2H_5	CH_2—Ph	—
É (°C/mmHg)	$83/_{14}$	$74\text{-}78/_{14}$	$60\text{-}63/_{0,3}$	(*)	$68/_{0,5}$
Rdt %	27	65	88	(*)	56
Infrarouge (film) :					
$\nu_{C=O}$ (cm^{-1})	1 730	1 735	1 735	1 735	1 735
RMN ($CDCl_3$) :					
δ_{CHO} (10^{-6})	9,55 (d)	9,67 (d)	9,70 (d)	9,70 (d)	9,93 (s)
J (Hz)	3,8	2,6	2,7	3	—

(A) [pyrrolidine N-R, 2-CHO] ; (B) [pipérazine N-R, N-R, 2-CHO] ; (C) [quinuclidine 2-CHO] [5].

(*) L'aldéhyde **1** *g* se dégrade à la distillation; les caractéristiques indiquées sont relatives au produit brut.

Nous décrivons dans cette Note l'action du diazométhane, ainsi que celle d'une amine secondaire sur quelques-uns de ces termes.

L'action du diazométhane, selon le schéma suivant :

1a → (CH_2N_2) → **2a**

présente un intérêt préparatif, car elle permet d'accéder facilement, à partir des aldéhydes, aux méthylcétones correspondantes (tableau II) de la série hétérocyclique.

TABLEAU II

Méthylcétones par action du diazométhane (6) *sur les α-aminoaldéhydes*

	(A)	(B)	(C)	(D)
É(°C/mmHg)......	74-76/14	58-59/14	72-77/15	(**)
Rdt %...........	45	58	54	36
Infrarouge (film) :				
$\nu_{C=O}$ (cm^{-1})....	1 715	1 715	1 718	1 715
RMN ($CDCl_3$) : δ(.10^{-6}).......	t-C_4H_9 0,95 (s); CH_3 2,23 (s)	CH_3 2,18 (s); 2,34 (s)	CH_3 2,18 (s); 2,19 (s)	CH_3 2,19 (s); 2,21 (s); 2,30 (s)

(A) **2a** (*) ; (B) **2c** (*) ; (C) **2d** (*) ; (D) **2e**.

(*) Pour la préparation de l'aldéhyde aminé initial *cf.* (1b, c).
(**) Purifié par CPV préparative.

L'action d'une amine secondaire, la morpholine, sur la formyl-2 quinuclidine **1** *h* permet d'obtenir la triamine **3** *h* et l'ènediamine **4** *h*, constituée des deux isomères géométriques en équilibre (7).

1h → (HNC_4H_8O, Rdt : 70 %) → **3h** (F ≃ 100°C) → ($-HNC_4H_8O$, Rdt : 60 %) → **4h**

La structure de cette ènediamine **4** *h* présente un intérêt particulier. On sait, en effet, que l'hydrolyse des ènediamines **5** de la série aliphatique par une solution aqueuse acide, est régiospécifique et conduit à des α-aminocétones **6** (8). L'encombrement progressif

des substituants de la double liaison entraîne une difficulté croissante de l'hydrolyse, mais ne modifie pas l'orientation de l'addition de la molécule d'eau (⁹) :

$$R'_2N-C(R)=CH-NR'_2 \; (\mathbf{5}) \xrightarrow{H_3O^{\oplus}} \left[R'_2\overset{\oplus}{N}=\!=\!=C(R)-CH_2-NR'_2 \right] \longrightarrow O=C(R)-CH_2-NR'_2 \; (\mathbf{6})$$

Or, avec l'ènediamine **4** *h*, on observe une inversion totale du sens de l'hydrolyse : il se forme l'aldéhyde **1** *h*.

Ces résultats sont en bon accord avec la règle de Bredt, selon laquelle l'ion iminium **7**, qui possède une double liaison en tête de pont, est très défavorisé par rapport à l'ion iminium **8**.

(*) Séance du 7 octobre 1974.

(1) P. Duhamel, L. Duhamel et P. Siret, (*a*) *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1750; (*b*) *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1973, p. 2460; (*c*) *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 519.

(2) Les réductions ont été effectuées à partir de 10 g d'aminoester. Les aminoesters, précurseurs de **1** *e*, *f*, *g* et de **1** *h*, ont été préparés respectivement selon (3) et (4).

(3) E. Jucker et E. Rissi, *Helv. Chim. Acta*, 45, 1962, p. 2383.

(4) V. Braschler, C. A. Grob et A. Kaiser, *Helv. Chim. Acta*, 298, 1963, p. 2646.

(5) M. V. Rubtsov et L. N. Yakhontov, *Zhur. Obsh. Khim.*, 25, 1955, p. 2143; C. A. 8644 d, 50, 1956, ont décrit la préparation de 0,6 g de **1** *h* par réduction par $LiAlH_4$ d'un N-méthylanilide.

(6) A 0,14 M d'aldéhyde **1** dans 50 cm³ d'éther anhydre, on ajoute une solution de 0,06 M de diazométhane dans 300 cm³ d'éther. On laisse 6 jours à température ambiante, à l'abri de la lumière, puis concentre et distille.

(7) Les isomères géométriques A et B de **4** *h* sont caractérisés en RMN ($CDCl_3$/TMS/60 Mc) par leur signal vinylique :

$$H_A = 5{,}79\,(t); \quad {}^4J = 2{,}3\text{ Hz}; \qquad H_B = 5{,}10\,(t)\,; \quad {}^4J = 1{,}6\text{ Hz}.$$

A l'équilibre dans $CDCl_3$, à 37°C, A/B = 74/26; aussitôt après distillation ($É_{0,6}$ = 102-108°C), A/B = 37/63.

(8) P. Duhamel, L. Duhamel, J. L. Klein et A. Jarry, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 3883.

(9) L. Duhamel, P. Duhamel et A. Jarry, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 10.

Laboratoire de chimie organique,
Faculté des Sciences,
Université de Rouen,
76130 *Mont-Saint-Aignan.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouvelle voie d'accès aux dérivés des phényl-1 cyclohexyl-amines substituées.* Note (*) de MM. **Patrick Geneste**, **Patrick Herrmann**, **Jean-Marc Kamenka** et **Antoine Pons**, transmise par M. Max Mousseron.

Une nouvelle préparation de dérivés de la phényl-1 cyclohexylamine, substitués sur le carbone 4 du cyclohexane a été mise au point. Elle présente l'avantage de conduire préférentiellement à l'isomère comportant le phényle en position axiale.

Du fait de l'activité biologique de la (phényl-1 cyclohexyl) pipéridine, les composés qui lui sont apparentés font l'objet de nombreux travaux.

Exploitant les possibilités de modifications de la molécule, un grand nombre de termes de cette série ont déjà été synthétisés. Ces modifications portent soit sur l'amine, soit sur le phényle, soit sur le cycle cyclohexanique.

Dans ce dernier cas, les études précédentes [(1)-(3)] ont montré que, lorsque ce cycle est substitué en position 4 par un groupement tertiobutyle ou méthyle, l'action de PhMgBr sur les (cyano-1 alkyl-4 cyclohexyl) pipéridine conduit exclusivement, quelle que soit la stéréochimie de l'aminonitrile utilisé (4), à la *trans* (phényl-1 alkyl-4 cyclohexyl) pipéridine (7).

Seule la réaction de Ritter, appliquée aux phényl-1 cyclohexanols substitués, permet d'atteindre l'isomère à phényle axial (5) mais le rendement global de cette synthèse est très faible et ce produit ne constitue que 35 % du mélange d'amines isomères obtenu. Nous nous sommes donc attachés à mettre au point une meilleure voie d'accès à ces composés.

L'action de l'acide azothydrique, préparé *in situ* par addition de NaN_3 à une solution d'acide trichloracétique dans le chloroforme, sur les phényl-1 cyclohexanols nous a permis d'accéder, après 2 h d'agitation à $-5°C$, au mélange des azides *cis* et *trans*. La réduction de ces produits, soit par hydrogénation catalytique en présence d'oxyde de platine, soit à l'aide de l'hydrure d'aluminium et de lithium, donne les amines primaires qui peuvent alors être cyclisées en pipéridine par action du dibromo-1.5 pentane.

R–C₆H₁₀(OH)(Ph) → R–C₆H₁₀(N_3)(Ph) → R–C₆H₁₀(NH_2)(Ph) → R–C₆H₁₀(N-pipéridino)(Ph)

En série tertiobutyl-4 cyclohexanique (R = *t*-Bu), les alcools isomères 1 *c* et 1 *t* ont été séparés sur colonne de silice et soumis, dans des conditions rigoureusement identiques, à l'action de HN_3. Les deux réactions parallèles ont conduit, avec un rendement de 75 %, à un mélange des azides isomères dans les mêmes proportions (rapport *cis/trans* = 56/44). Au cours de cette réaction, on observe aussi la formation de 20 % du produit de déshydratation de l'alcool : le phényl-1 *t*-butyl-4 cyclohexène. Ces résultats suggèrent l'intervention d'un intermédiaire commun aux deux alcools dont la structure la plus probable est celle du carbocation.

Nous n'avons pas pu séparer ces azides par les méthodes classiques. Toutefois, leur identification et leur dosage ont été possible grâce à l'infrarouge, la RMN et la chroma-

tographie en phase gazeuse (tableau I). La réduction par $LiAlH_4$ s'effectue ensuite avec un rendement de 90 %, le rapport des isomères restant le même. La cyclisation permet d'atteindre, avec un rendement de 50 %, les amines tertiaires 4 *c* et 4 *t* qui sont alors séparées sur colonne d'alumine et identifiées par comparaison de leurs propriétés physiques et spectrales avec des échantillons de référence obtenus par les autres voies de synthèse.

Nous avons appliqué cette suite de réactions à la série méthyl-4 cyclohexanique ($R = CH_3$). Les azides ont été obtenus avec un rendement de 48 %, le composé *cis* constituant 64 % du mélange des isomères. Au cours de cette réaction, il n'y a eu formation que de 11 %

TABLEAU I

R— (cyclohexane) —Z, Ph

Série	Composé	Z	Configuration	Déplacement chimique du groupement alkyle en RMN (Hz)	Temps de rétention en CPV (mn)	F (°C
R = *t*-Bu	1 *c*.......	—OH	*cis*	46	34,7	159
	1 *t*.......	—OH	*trans*	54,5	36,2	117
	2 *c*.......	—OH	*cis*	44,5	37,4	–
	2 *t*.......	$—N_3$	*trans*	54,5	38,0	–
	3 *c*.......	$—NH_2$	*cis*	45	32,7	–
	3 *t*.......	$—NH_2$	*trans*	55	33,7	–
	4 *c*.......	—N⟨ ⟩	*cis*	42,5	–	108
	4 *t*.......	—N⟨ ⟩	*trans*	54	–	89
$R = CH_3$	5 *c*.......	—OH	*cis*	54 (6 Hz) ([a])	24,5	69
	5 *t*.......	—OH	*trans*	59 (4 Hz) ([b])	25,0	63
	6 *c*.......	$—N_3$	*cis*	50 (6 Hz) ([a])	24,6	–
	6 *t*.......	$—N_3$	*trans*	58 (6 Hz) ([b])	24,0	–
	7 *c*.......	$—NH_2$	*cis*	48 (5,5 Hz) ([a])	23,6	–
	7 *t*.......	$—NH_2$	*trans*	57 (6,5 Hz) ([b])	24,5	–
	8 *c*.......	—N⟨ ⟩	*cis*	45 (5,5 Hz) ([a])	–	42
	8 *t*.......	—N⟨ ⟩	*trans*	56 (5,5 Hz) ([b])	–	62

([a]) Constante de couplage du doublet observé.
([b]) Largeur à mi-hauteur.

du produit de déshydratation, ce qui explique l'augmentation de rendement en azides observé. Pour les autres étapes, les rendements sont les mêmes que ceux observés dans la série précédente et les identifications et dosages ont été effectués par les mêmes méthodes (tableau I).

Nous avons rassemblé dans le tableau II les résultats obtenus pour la synthèse de ces amines par les différentes voies d'accès connues. Les rendements indiqués sont calculés

dans tous les cas par rapport à la cyclohexanone substituée, point de départ commun aux trois synthèses. Il en réssort nettement l'intérêt que présente cette nouvelle synthèse pour la préparation des isomères à phényle axial.

TABLEAU II

		Voie A	Voie B	Voie C
(Phényl-1 *t*-butyl-4 cyclohexyl) pipéridines	Rdt %.........	30	5	30
	% *cis*..........	0	35	56
	% *trans*........	100	65	44
(Phényl-1 méthyl-4 cyclohexyl) pipéridines	Rdt %.........	25	6	35
	% *cis*..........	0	33	64
	% *trans*........	100	67	36

Voie A, PhMgBr + α-aminonitrile [6].
Voie B, réaction de Ritter.
Voie C, passage par l'azide.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — Les spectres RMN ont été pris sur « Varian » A 60 dans $CDCl_3$ avec le TMS comme référence interne. Les chromatogrammes ont été obtenus avec un appareil « Varian » 1 200 équipé d'une colonne « Girdel » OV 17 3 %, dans les conditions suivantes : débit du gaz vecteur (N_2) = 30 ml/mn; programmation de 100 à 200°C à 2°C/mn.

(*) Séance du 23 septembre 1974.

(1) M. MOUSSERON, J.-M. BESSIÈRE, P. GENESTE, J.-M. KAMENKA et C. MARTY, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 3803.
(2) G. CHAUVIÈRE, B. TCHOUBAR et Z. WELVART, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 1428.
(3) S. SICSIC et Z. WELVART, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 575.
(4) J. M. KAMENKA, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1620.
(5) M. MOUSSERON, J.-M. KAMENKA et M. R. DARVICH, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 1435.
(6) P. BRUYLANTS, *Bull. Soc. chim. Belges*, 33, 1924, p. 467.
(7) *Trans*, phényle par rapport à alkyle en 4.

Laboratoire de Chimie organique physique appliquée, LA 30,
E. N. S. C. M.,
8, *rue École-Normale*,
34075 *Montpellier-Cedex*.

FIN DU TOME DEUX CENT SOIXANTE-DIX-NEUVIÈME

COMPTES RENDUS

DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

TABLES DU TOME 279

JUILLET-DÉCEMBRE **1974**

SÉRIE C. – SCIENCES CHIMIQUES

I. – PARTIE SCIENTIFIQUE

Pages

Chimie physique

Pages

Chimie des solides

Cinétique chimique

Catalyse

Thermodynamique chimique

Électrochimie

Spectrochimie

Spectroscopie moléculaire

Radiochimie

Chromatographie

Chromatographie en phase gazeuse

Polarographie

Métallurgie physique

Cristallochimie

Chimie analytique

Chimie minérale

Chimie organique

Chimie biologique

II. – AUTEURS

D

H

I

J

K

N

O

P